

TECNOLOGIA  
MINERAL

# QUÍMICA E TECNOLOGIA DAS TERRAS-RARAS

66

*Alcídio Abrão*



PRESIDENTE DA REPÚBLICA

Itamar Franco

MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

José Israel Vargas

PRESIDENTE DO CNPq

Lindolpho de Carvalho Dias

DIRETOR DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO

José Ubirajara Alves

DIRETOR DE PROGRAMAS

Eduardo Moreira da Costa

DIRETOR DE ADMINISTRAÇÃO

Derblay Galvão

DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA

Luiz Bevilacqua

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)

Roberto C. Villas Bôas (Presidente); Peter Rudolf Seidl (Vice-presidente);  
Antonio Dias Leite Junior; Arthur Pinto Chaves; Octávio Elísio Alves de Brito;  
Saul Barisnik Suslick; Ronaldo Luiz Correa dos Santos; Juliano Peres Barbosa;  
Fernando Antonio Freitas Lins e Luiz Alberto C. Teixeira (Suplentes).

DIRETOR

Roberto C. Villas Bôas

DIRETOR ADJUNTO

Peter Rudolf Seidl

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS - DTM

Adão Benvindo da Luz

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRATIVA - DME

Juliano Peres Barbosa

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INSTRUMENTAL - DQI

Roberto Rodrigues Coelho

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO - DES

Celso de Oliveira Santos

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE ADMINISTRAÇÃO - DAD

Denyrr Pereira da Silva

## QUÍMICA E TECNOLOGIA DAS TERRAS-RARAS

Alcídio Abrão\*

*Tombo: 00 6487*

CT-005927-1

\*Químico, D.Sc., Professor do Curso de Pós-Graduação do IPEN e do Instituto de Química da USP.

CTM/60  
CE  
EX-2

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL Nº 66

CETEM/CNPq

FICHA TÉCNICA

REVISÃO

Milton Torres Barcelos

Dayse Lúcia M. Lima

EDITORÇÃO ELETRÔNICA

Fatima Engel

Pedidos ao:

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral  
 Departamento de Estudos e Desenvolvimento - DES  
 Rua 4 - Quadra D - Cidade Universitária - Ilha do Fundão  
 21541590 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil  
 Fone: (021) 260-7222 - Ramal: 218 (BIBLIOTECA)  
 Fax: (021) 2602837 / 2909196

Solicita-se permuta.  
 We ask for change.

Abrão, Alcídio

Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcídio Abrão. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

212 p. (Série Tecnologia Mineral, 66)


1. Terras-raras. 2. Química. 3. Terras-raras - Tecnologia.  
 I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série.

ISBN 85-7227-045-0  
 ISSN 0103-7382

CDD 546.6

CETEM  
BIBLIOTECA

Reg. N.º 59 Data 05/09/94

		CETEM	
BIBLIOTECA			
17-B - 5935			
COL. DE	VOL	VOL Nº	
DATA	05/09/94		
REG. Nº			
BMB			

TECNOLOGIA  
MINERALQUÍMICA E  
TECNOLOGIA DAS  
TERRAS-RARAS

66

Alcídio Abrão

## APRESENTAÇÃO

Já de há muito, ressentia-se o país de um volume dedicado à química e tecnologia das terras-raras que pudesse relatar a experiência de alguém que dedicou sua vida a essa tarefa.

A presente monografia, cujo autor é o Prof. Dr. Alcídio Abrão, renomado especialista no tema e emérito pesquisador do IPEN e da USP, vem preencher essa lacuna.

Esta publicação, como outra que a segue, sobre a geologia das terras-raras, em publicação na Série Estudos e Documentos, é fruto das atividades da "Câmara Setorial das Terras-raras", coordenada pelo CETEM e com a participação de todos os organismos, instituições, empresas produtoras e demandoras das terras-raras. A finalidade da Câmara é reunir e congregar os interesses envolvidos, buscando caracterizá-los por um objetivo e fins comuns, de forma tal que ganhe o Brasil, novamente, capacitação numa área que sempre lhe foi próxima e necessária: a das terras-raras.

Parabéns à Câmara Setorial por mais essa iniciativa e parabéns ao Prof. Alcídio por ter aceito a incumbência da publicação deste livro e pelo excelente trabalho realizado ; está de parabéns o Brasil!

*Rio, 18 de abril de 1994*

*Roberto C. Villas Bôas  
Diretor*

## SUMÁRIO

	Pag.
1. NOMENCLATURA	1
2. OCORRÊNCIA/ABUNDÂNCIA	1
2.1 - Promécio	2
2.2 - Minerais	2
3. QUÍMICA GERAL DAS TERRAS-RARAS	5
3.1 - Estado Trivalente	7
3.2 - Tetravalência	8
3.3 - Estado Divalente	10
3.4 - Estados de Oxidação	10
3.5 - Redução	11
3.6 - Radioatividade Natural	11
3.7 - Magnetismo e Supercondutividade	12
3.8 - Propriedades Físicas e Químicas	12
3.9 - Compostos Inorgânicos	22
3.10 - Sais no Estado II	34
3.11 - Hidróxidos	36
3.12 - Óxidos	37
3.13 - Compostos Orgânicos	39
3.14 - Alcóxidos	44
3.15 - Química do Estado Sólido	45
3.16 - Metais, Ligas e Compostos Intermetálicos	46
3.17 - Complexos	52
4. SEPARAÇÃO E FRACIONAMENTO	60
4.1 - Separações Via Sulfatos Duplos	66
4.2 - Separações Via Nitratos Duplos	66
4.3 - Separações por Extrações com Solventes	66
4.4 - Outros Agentes Extratores	80
5. TROCA IÔNICA	81
5.1 - Resina Catiônica	81
5.2 - Resinas Aniônicas	91
5.3 - Resinas Quelantes	92
5.4 - Troca Iônica Versus Solventes	92
6. PROCESSAMENTO INDUSTRIAL	93
7. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO	99
8. USOS E APLICAÇÕES	102
9. ESTUDOS E REALIZAÇÕES NO BRASIL	108

10. QUÍMICA ANALÍTICA	117
10.1 - Introdução	117
10.2 - Separação de TR de Outros Elementos	118
10.3 - Precipitação de Hidróxidos	119
10.4 - Precipitação de Oxalatos	119
10.5 - Precipitação de Fluoretos	120
10.6 - Precipitação com Outros Reagentes	121
10.7 - Complexos e Reações Coloridas	122
10.8 - Separação por Cromatografia	123
10.9 - Separação por Solventes	126
10.10 - Pré-Concentração e Coleta de Traços	127
10.11 - Reconhecimento e Identificação Química de TR	128
10.12 - Detecção Instrumental das TR	130
10.13 - Determinação de Terras-Raras	131
10.14 - Determinação por Espectrometria de Emissão	155
10.15 - Análises por Absorção Atômica	157
10.16 - Determinação por Ativação Neutrônica	158
10.17 - Subestequiometria e Análise por Injeção de Fluxo (FIA)	159
10.18 - Determinação de TR por Cromatografia Líquida	160
10.19 - Determinação de Oxigênio Ativo	161
10.20 - Separação de Algumas TR Individuais	161
BIBLIOGRAFIA	166

## 1. NOMENCLATURA

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)<sup>[1]</sup> recomenda usar a expressão "metais das terras-raras" para os elementos Sc, Y e La a Lu, inclusive. O termo "série do lantânio" é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e o termo "lantânídeos" é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu). Embora o escândio seja significativamente diferente em seu comportamento quando comparado com as terras-raras, sua inclusão na série é, num certo sentido, justificado com base nas suas propriedades químicas. Ele é trivalente, tem tamanho iônico de  $0,81\text{Å}$ , é menor do que o último membro da série dos lantânídeos ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $0,85\text{Å}$ ) e muitas de suas propriedades podem ser previstas pela extrapolação nessa série. A diferença em relação às terras-raras é, contudo, tão grande que causa uma descontinuidade, tendo como consequência que, nos procedimentos analíticos para o escândio, não se comporte como uma terra-rara típica. Para ilustrar este ponto de vista não é preciso examinar mais do que seu comportamento em três dos principais métodos de separação das terras-raras. Pode-se afirmar então que o escândio ocupa uma posição intermediária entre as terras-raras típicas e os elementos tetravalentes do grupo IVB (Ti, Zr, Hf).

Assim, freqüentemente, nos artigos e relatórios publicados na literatura pertinente, o termo "terras-raras" acata a recomendação da IUPAC e inclui os elementos lantânídeos (Ce a Lu), o La e mais dois elementos: Y e Sc.

Os "lantânídeos" são então os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica, e nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do La. O lantânio é o elemento protótipo e, geralmente, apesar da recomendação da IUPAC, o termo "lantânídeos" inclui o próprio lantânio.

## 2. OCORRÊNCIA/ABUNDÂNCIA

Os elementos lantânídeos originariamente são conhecidos como "terras-raras", dada a sua ocorrência em óxidos ou "terras" na nomenclatura arcaica, na verdade mistura de óxidos. Hoje sabe-se que não são raros, e a abundância na litosfera é relativamente alta. Atualmente tem-se encontrado, com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais contendo terras-raras. O elemento túlio, o menos abundante, é tão comum como o bismuto (ca.  $2 \times 10^{-5}\%$ ) e mais comum que As, Cd, Hg e Se, elementos estes que não são considerados raros.

Depósitos comercializáveis são encontrados nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália, entre outros.

Dos minerais, a monazita é um dos mais importantes, constituindo-se essencialmente de um ortofosfato de terras-raras (TR), com significante presença de tório (pode variar de 0,1 a 30%) e quantidades menores de urânio (até 1,5%). A distribuição dos elementos é tal que La, Ce, Pr e Sm contribuem com 90%, e o restante é constituído por Y e os lantânídeos pesados. Monazita e outros minerais que contém TR no estado trivalente são relativamente pobres em Eu, o qual, dada sua tendência de ocorrência no estado divalente, aparece geralmente em maiores teores em minerais do

grupo do cálcio.

Cério é o lantanídeo (Ln) mais abundante. Em geral, as propriedades nucleares fazem com que os elementos de número atômico (Z) par sejam mais abundantes que os de número atômico ímpar. Numa avaliação para a abundância média na crosta terrestre, o Y se aproxima do La. Contudo, não há depósitos minerais principais contendo teores elevados de Y compatíveis aos depósitos de minerais contendo as TR leves. Estas estão em maior disponibilidade do que as pesadas ou do que o Y. Neodímio é mais abundante do que seu vizinho, o Pr (número atômico, Z, 59).

As TR com número atômico par são mais abundantes que aquelas de Z ímpar, resultado de maior estabilidade nuclear associada aos números pares de prótons. O efeito par-ímpar obscurece o efeito do tamanho iônico no enriquecimento químico desses elementos.

Na crosta terrestre a abundância é da ordem de  $8.10^{-5}$  g/g da crosta. Os mais abundantes são: Ce, Y, Nd e La. A ocorrência na crosta, em ppm (partes por milhão) ou g/ton, é indicada como: Y (31), La (19), Ce (44), Pr (5,6), Nd (24), Sm (6,5), Eu (1,0), Gd (6,3), Tb (1), Dy (4,3), Ho (1,2), Er (2,4), Tm (0,3), Yb (2,6) e Lu (0,7).

A abundância relativa das TR, distribuídas porcentualmente, é dada como:

Grupo do Cério: La (7), Ce (31), Pr (5), Nd (18), Sm (7), Eu (0,2)

Grupo do Ítrio: Gd (7), Tb (1), Dy (7), Ho (1), Er (6), Tm (7) e Lu (1,5).

## 2.1 - Promécio

Promécio ocorre na natureza apenas em traços nos minerais do urânio ( $4.10^{-15}$ g/kg) como consequência da fissão espontânea do urânio - 238. Quantidades de miligramas do isótopo promécio - 147 (emissor beta, 2,64 anos) podem ser separadas por troca iônica na mistura dos produtos de fissão.

## 2.2 - Minerais

Dos muitos minerais contendo TR, entre aqueles que apresentam interesse comercial, estão: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita. Outros minerais que poderão se transformar em futuras fontes potenciais para as TR são perovskita, fluorita e zircão (zirconita), os quais já são processados para o aproveitamento de outros elementos, as TR podendo ser recuperadas como subproduto.

### 2.2.1 - Monazita

É um mineral fosfatado no qual predominam as TR leves. Tório invariavelmente está presente e o seu conteúdo pode variar até 35%. Em muitos minerais comerciais o teor de Th está entre 6 e 12%. O mineral é monoclinico e tem densidade entre 4,6 e 5,4, dureza entre 5,0 e 5,5, e apresenta lustro resinoso. A cor é geralmente marron, variando de amarela a avermelhada, mas

pode, ocasionalmente, ser esverdeada ou quase branca.

### 2.2.2 - Xenotima

É um fosfato de ítrio e TR pesadas. O mineral é tetragonal e tem densidade ente 4,4 e 5,1, dureza de 4 a 5 e lustro vítreo. A cor varia e é semelhante à monazita. É mais fortemente magnético que a monazita, e dela pode ser separada por meio magnético. A xenotima é muito menos abundante que a monazita. Ela ocorre comumente associada à monazita em rochas ígneas.

### 2.2.3 - Euxenita

É um niobato-tantalato de Ti, Th, U, Y e TR pesadas. O mineral é preto e tem lustro vítreo, pureza entre 5,5 e 6,5 e densidade variando de 4,0 a 5,8.

### 2.2.4 - Bastnaesita

É um fluorcarbonato no qual as TR leves predominam. A composição é parecida com a da monazita, exceto que tório está presente em pequenos teores (geralmente menos que 0,1%). A cor é geralmente castanho claro, podendo variar para amarela, amarela avermelhada e castanho avermelhado. Tem dureza aproximada de 4,5 e densidade 5.

### 2.2.5 - Gadolinita

É um silicato de Y e TR pesadas, Fe e Be. Tem ocorrência menos abundante que os outros minerais, tem cor verde ou castanho e quando a superfície é alterada passa a castanho avermelhado ou amarelado. Tem dureza entre 6,5 e 7 e densidade entre 4,0 e 4,5.

Nesses minerais é freqüente a presença de tório como o metal principal que acompanha as TR. Menos freqüentemente encontrados são U, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb, Be, Al e Fe; mais raro ainda é Sc.

### 2.2.6 - Argilas

Algumas argilas podem conter terras-raras, nelas depositadas por um mecanismo de adsorção de íons. Assim, as terras-raras são adsorvidas na superfície dos minerais aluminossilicatados, como o caulim. Esta adsorção é causada pelo intemperismo dos granitos precursores, muitos deles pobres em Ce e Y, mas relativamente ricos em európio. Um exemplo dessa ocorrência está em Jiangxi, China.

### 2.2.7 - Lantanita

Uma nova ocorrência no Brasil, cujo mineral foi cunhado como "lantanita", deu-se perto de Curitiba, Paraná. O mineral é descrito por Fujimori,<sup>[2]</sup> que o caracterizou como  $(La, Y, Nd)_2(CO_2)_3 \cdot nH_2O$ . Uma análise representativa indicou os seguintes teores:

	Mineral Calcinado	Mineral Não Calcinado	Média
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,21	0,20
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,45	3,31	3,38
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,72	22,40	22,06
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,45	7,78	7,62
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,23	23,96	24,09

Na Tabela 1 estão alguns minerais contendo terras-raras e sua estrutura. Na Tabela 2 encontra-se a composição de alguns minerais mais conhecidos de terras-raras.

Tabela 1 - ALGUNS MINERAIS CONTENDO TERRAS-RARAS

Mineral	Estrutura	TR Predominantes	TR %
Alanita	(Ca,R) <sub>2</sub> (Al,Fe,Ma,Mg) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	leves	
Apatita	(Ca,R) <sub>5</sub> (P,Si(O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (O,F)	leves	
Bastnaesita	RFCO <sub>3</sub>	leves	60-70
Branerita	R(Ti,Si)O		
Cerita	CaRSi <sub>3</sub> O <sub>13</sub>		
Euxenita	(Ca,R)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	pesadas	15-43
Fergusonita	(R,Ca)(Nb,Ta,Ti)O <sub>4</sub>		
Fluorocerita	RF <sub>3</sub>		
Fluorita	CaF <sub>2</sub>	pesadas	
Gadolinita	Be <sub>2</sub> FeR <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	pesadas	34-65
Loparita	(Ca,R)(Ti,Nb)O		
Monazita	(R,Th)PO <sub>4</sub>	leves	50-78
Perovskita	CaTiO <sub>4</sub>	leves	
Pirocloro	(NaCaR) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F		
Samarskita	(R,Ca)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
Xenotima	RPO <sub>4</sub>	pesadas	54-65
Zircão	ZrSiO <sub>2</sub>	leves e pesadas	

R = Terras-Raras

Tabela 2 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL (MASSA) DE TR E Th EM ALGUNS MINERAIS

	Monazita	Bastnaesita	Xenotima	Gadolinita
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	25,7	3,2	1
CeO <sub>2</sub>	44	49,8	4,4	2
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5	4,8	0,8	2
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15,6	2,8	5
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1,8	1,2	5
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	traços	8,1	traços
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,9	2,8	5
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,002	-	0,9	0,5
Dy <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	-	7,6	6
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	-	1,8	1
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	-	5,9	4
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	-	0,8	0,6
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	-	5,0	4
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	-	0,3	0,6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0,2	61,5	60
ThO <sub>2</sub>	9	0,1	0,5	-

### 3. QUÍMICA GERAL DAS TERRAS-RARAS

A química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Deve-se mencionar ainda que o ítrio apresenta-se também como cátion tripósitivo semelhante, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy. Ele se encontra na natureza acompanhando os lantanídeos e se assemelha aos cátions Tb<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup> em seus compostos. Já o escândio, situado no mesmo Grupo III juntamente com Y e La, tem raio iônico menor, de modo que seu comportamento químico permite situá-lo entre o Al e os lantanídeos.

Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as TR são altamente eletropositivas e seus compostos são essencialmente iônicos. Todos os lantanídeos, Y e Sc, formam cátions trivalentes (R<sup>3+</sup>). Alguns lantanídeos podem apresentar os estados +II, e +IV, i.e., R<sup>2+</sup> e R<sup>4+</sup>, mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes.

Sc, Y e La formam somente íons R<sup>3+</sup>, pois a retirada de três elétrons conduz à configuração de gás nobre. Semelhantemente Gd e Lu formam apenas cátions R<sup>3+</sup>, pois eles têm os estados estáveis 4f<sup>7</sup> e 4f<sup>14</sup>. Nesses cinco elementos nunca é possível remover menos de três elétrons quimicamente, porque os cátions R<sup>2+</sup> e R<sup>4+</sup> teriam tamanhos muito maiores que os correspondentes cátions R<sup>3+</sup>.

Os íons R<sup>2+</sup> e R<sup>4+</sup> mais estáveis são formados pelos elementos que podem apresentar as configurações f<sup>0</sup> e f<sup>7</sup> ou f<sup>14</sup>, como é o caso do Ce<sup>4+</sup> (configuração f<sup>0</sup>) e Tb<sup>4+</sup> (configuração f<sup>7</sup>), enquanto os divalentes Eu<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup> são estabilizados pelas configurações f<sup>7</sup> e f<sup>14</sup>, respectivamente.



Os elementos das TR apresentam o fenômeno "contração lantanídica", a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento de número atômico. Assim, La tem o maior e Lu o menor raio iônico. A causa do aparecimento da contração lantanídica é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Quando se percorre a série lantanídica, do La ao Lu, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam escalonadamente de uma unidade. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita, devido às formas dos orbitais, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado a carga nuclear efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho do volume da configuração inteira 4f<sup>n</sup>. A acomodação dessas contrações sucessivas importa na contração total dos lantanídeos. Os íons lantanídicos são relativamente grandes (raios de 0,85 a 1,06Å) quando comparados com os elementos de transição (Cr<sup>3+</sup> 0,60Å e Fe<sup>3+</sup> 0,65Å), diminuindo assim as forças eletrostáticas de atração. Como resultado da contração lantanídica, também nos números de coordenação se observam mudanças através da série La-Lu.

Vários dos lantanídeos se apresentam como íons coloridos, e o aparecimento da cor é devido às transições f-f. Interessante é observar que a seqüência das cores se repete em duas séries, La a Gd e Lu a Gd, e, como consequência das transições f-f, virtualmente as cores são independentes do ambiente dos íons (vide Tabela 3).

Importante destaque no comportamento espectroscópico das TR é a existência dos fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente Eu e Y, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros "fósforos". Fósforos dopados com Eu<sup>3+</sup> são usados em tubos de TV. Alguns ânions de complexos orgânicos das TR apresentam a mesma atividade de *laser*, como é o caso do íon /Eu-beta-dicetona<sub>4</sub>/<sup>-</sup>.

Tabela 3 - CORES DOS ÍONS R<sup>3+</sup>

Íons	Cor	Íon	Cor
La	incolor	Lu	incolor
Ce	incolor	Yb	incolor
Pr	verde	Tm	verde
Nd	lilás	Er	lilás
Pm	róseo, amarelo	Ho	róseo, amarelo
Sm	amarelo	Dy	amarelo
Eu	róseo claro	Tb	róseo claro
Gd	incolor	Gd	incolor

As cores das terras-raras, apresentadas como observação por visão direta, sempre apresentam algumas diferenças, variando de autor para autor. Na Tabela 4 estão indicadas as cores em função dos estados de valência, em solução:

Tabela 4 - OBSERVAÇÃO VISUAL DAS CORES DAS TR

Íons	Cor
La-III	incolor
Ce-III	incolor
Ce-IV	vermelho, laranja
Pr-III	verde
Nd-III	avermelhado
Sm-III	avermelhado
Sm-II	avermelhado
Eu-II	amarelo pálido
Eu-III	levemente róseo
Gd-III	incolor
Tb-III	levemente róseo
Dy-III	amarelo
Ho-III	amarelo
Er-III	avermelhado
Tm-III	verde
Yb-III	incolor
Lu-III	incolor
Y-III	incolor

### 3.1 - Estado Trivalente

O estado trivalente é característico para todas as TR. Elas formam óxidos do tipo R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, parecidos com os óxidos dos elementos alcalino-terrosos, como CaO e BaO, absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Os hidróxidos, R(OH)<sub>3</sub>, são compostos definidos, com estrutura hexagonal, e não apenas óxidos hidrosos. A basicidade dos hidróxidos decresce com o aumento do número atômico, o que é esperado pela diminuição do raio iônico. Os hidróxidos são precipitados de soluções aquosas por NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH ou hidróxidos alcalinos diluídos; os precipitados são gelatinosos, mas não são anfóteros. Dos haletos, os fluoretos são de particular importância por causa de sua insolubilidade. Adição de ácido fluorídrico ou de íons fluoreto às soluções contendo os cátions R<sup>3+</sup> precipitam os fluoretos, mesmo em HNO<sub>3</sub> 3M, o que constitui um dos testes característicos das TR. Os fluoretos, especialmente dos lantanídeos pesados, são levemente solúveis em excesso de ácido fluorídrico devido à formação de complexos. Os fluoretos das TR podem ser redissolvidos em HNO<sub>3</sub> 3M saturado com ácido bórico, removendo o fluoreto como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Os cloretos de TR são solúveis em água, de onde podem ser recristalizados como hidratos. Os do grupo La-Nd geralmente cristalizam com 7H<sub>2</sub>O e os do grupo Nd-Lu, incluído o Y, com 6H<sub>2</sub>O; outros hidratos podem também ser obtidos.

Os cloretos anidros não podem ser obtidos facilmente a partir dos hidratos correspondentes, por aquecimento, pois perdem HCl para formarem os oxicloretos (MOCl) mais facilmente do que perdem água. Porém, escândio e cério formam os óxidos Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub> quando desidratados em atmosfera de ar. Uma via usada para a obtenção dos cloretos anidros é o aquecimento da mistura com cloreto

de amônio<sup>[3]</sup> a 300°C:  $R_2O_3 + 6 NH_4Cl \rightarrow 2 RCl_3 + 3 H_2O + 6 NH_3$ . Uma segunda via, mais dispendiosa, é o tratamento dos metanólitos  $RCl_3 \cdot 4 H_3COH$  com 2,2,-dimetoxipropano.<sup>[4]</sup>

Os brometos e iodetos são semelhantes aos cloretos. Os sulfetos, que apresentam propriedades semicondutoras, podem ser obtidos pela reação dos cloretos  $RCl_3$  com  $H_2S$  a 1100°C para formar  $R_2S_3$ .<sup>[5]</sup> São sintetizados também os compostos das TR com os elementos da família V: RN, RP, RAs, RBi. São conhecidos também os boretos do tipo  $RB_4$  e  $RB_6$  e os carbetos  $MC_2$  e  $M_2C_3$ , de interesse em cerâmicas especiais.

Os sais hidratados contendo os cátions  $/R(H_2O)_n/^{3+}$  são facilmente preparados pela dissolução dos óxidos com os ácidos comuns e depois cristalizados. Uma das propriedades das TR é a formação de sais duplos. Os nitratos duplos do tipo  $2R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$  e  $R(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4 H_2O$  e os sulfatos duplos  $R_2(SO_4)_3 \cdot 2Na_2SO_4 \cdot 12 H_2O$  têm importância no fracionamento das TR. Os sulfatos duplos são classificados em dois grupos, de acordo com sua solubilidade: Grupo do Cério: La-Eu e Grupo do Ítrio: Gd-Lu e Y. Os sais do Grupo do Cério são pouco solúveis em sulfato de sódio, enquanto os do Grupo do Ítrio são razoavelmente solúveis. Este fato permite uma separação conveniente e rápida da série das TR em dois grupos, uma técnica do passado mas ainda em uso.

Os oxalatos são sais pouco solúveis de muita importância na tecnologia das TR. São precipitados quantitativamente de soluções ácidas diluídas e permitem uma separação específica e seletiva das TR como um grupo, permitindo ainda a determinação como óxidos após a calcinação. O tipo do sal precipitado depende das condições. Em ácido diluído, por exemplo  $HNO_3$ , há predominância dos íons  $HOx^-$  e a adição de  $NH_4^+$  leva à precipitação das espécies  $NH_4R(Ox)_2 \cdot n H_2O$  ( $n = 1$  ou  $3$ ). Já em soluções neutras forma-se o oxalato normal. Dada sua importância na análise das TR, é aconselhável proceder-se à precipitação em meio ácido.

Os fosfatos são sais pouco solúveis em ácidos diluídos.

Os carbonatos das TR são sais pouco solúveis em água e têm papel importante na tecnologia das terras-raras. Dos carbonatos, um grande número é de carbonatos básicos. Os carbonatos normais são melhor obtidos pela hidrólise dos cloracetatos:  $2 R(C_2Cl_3O_2)_3 + (x + 3)H_2O \rightarrow R_2(CO_3)_3 \cdot x H_2O + 3 CO_2 + 6 HCl_3$ . Os carbonatos cristalizam com água, por exemplo  $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ .

## 3.2 - Tetravalência

### 3.2.1 - Cério (IV)

É a única espécie tetravalente das TR suficientemente estável para subsistir em soluções aquosas ou em compostos sólidos. Os únicos compostos binários sólidos de Ce (IV) são o dióxido,  $CeO_2$ , o óxido hidroso,  $CeO_2 \cdot nH_2O$  e o tetrafluoreto  $CeF_4$ . O dióxido, quando puro, é branco, pode ser obtido pela calcinação do hidróxido  $Ce(OH)_3$  ou qualquer dos vários sais de cério e oxiacido, como o oxalato, carbonato e nitrato, em atmosfera de ar ou oxigênio puro. Este óxido é relativamente inerte, não sendo atacado por ácidos fortes ou por álcalis. Pode ser dissolvido por ácidos na presença de redutores, como  $H_2O_2$ ,  $Sn^{2+}$ , resultando em soluções de Ce (III). O óxido hidroso  $CeO_2 \cdot nH_2O$  é amarelo, gelatinoso, obtido pelo tratamento de soluções de Ce (IV) com hidróxidos e é bem

dissolvido com ácidos. O tetrafluoreto,  $CeF_4$ , é obtido pelo tratamento de  $CeCl_3$  anidro com flúor elementar, à temperatura ambiente. É relativamente inerte em água fria e pode ser reduzido a  $CeF_3$  com hidrogênio a 200-300°C.

A oxidação de cério em solução pode ser feita com agentes enérgicos, como peroxidissulfato ou bismutato em meio ácido nítrico, procedimento usado para a determinação de cério. A química de Ce (IV) em meio aquoso é semelhante à dos elementos Zr, Hf e, particularmente, dos actinídeos tetravalentes. Assim Ce (IV) forma fosfato insolúvel em  $HNO_3$  4M e iodato insolúvel em  $HNO_3$  6M. Os fosfatos e iodatos podem ser usados para a separação de Ce (IV) dos lantanídeos trivalentes. Cério-IV pode ser extraído muito mais facilmente em solventes orgânicos, como TBP-dilúente, do que os lantanídeos trivalentes. O íon hidratado  $/Ce(H_2O)_n/^{4+}$  é um ácido relativamente forte e, a não ser em soluções de baixo pH, está sujeito à hidrólise e polimerização. Muito provavelmente esta espécie  $/Ce(H_2O)_n/^{4+}$  subsista como tal somente em ácido perclórico concentrado. Em outros meios há a coordenação dos ânions correspondentes como, por exemplo, em ácido sulfúrico e elevada concentração de íons sulfato, predominam as espécies  $/Ce(SO_4)_3/^{2-}$ .

Cério-IV é usado como ótimo oxidante, não apenas em química analítica, mas em química orgânica, onde é dissolvido em ácido acético. O acetato sólido, de cor amarela brilhante, pode ser preparado por oxidação de acetato de Ce (III) com ozônio.<sup>[6]</sup>

### 3.2.2 - Praseodímio IV

São conhecidos apenas poucos compostos. O mais comum é o óxido preto, não estequiométrico, formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr (III) ao ar. O óxido resultante, formulado como  $Pr_6O_{11}$ , é realmente muito complicado, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo  $Pr^{3+}$  e  $Pr^{4+}$  entre  $Pr_2O_3$  e o verdadeiro dióxido  $PrO_2$ .

Misturas estequiométricas de fluoretos alcalinos e sais de praseodímio são aquecidas com flúor elementar a 300-500°C, formando-se compostos como  $NaPrF_5$  e  $NaPrF_6$ . Reagindo estes compostos com HF anidro obtém-se  $PrF_4$ , embora este fluoreto não possa ser obtido diretamente pela reação de  $PrF_3$  com HF.<sup>[7]</sup> A tetravalência nestes compostos foi estabelecida por meios magnético, espectroscópico e raios-X.

Praseodímio-IV é um poderoso oxidante, o par  $Pr(IV)/Pr(III)$  tem potencial de +2,9V, tão elevado que pode mesmo oxidar a água, de modo que a não existência de  $Pr^{4+}$  em soluções aquosas não é de se estranhar. A dissolução do  $Pr_6O_{11}$  com ácidos leva a  $Pr^{3+}$ , e libera oxigênio, cloro etc, de acordo com o ácido usado.

### 3.2.3 - Térbio IV

A química de térbio tetravalente é muito parecida com a do praseodímio tetravalente. O sistema Tb-O é complexo e as espécies são não-estequiométricas. Quando um óxido ou oxissais são calcinados em condições ordinárias, o óxido obtido tem composição  $Tb_4O_7$ , na qual se admite a presença de  $Tb^{3+}$  e  $Tb^{4+}$  em proporções iguais. O dióxido  $TbO_2$  pode ser obtido pela oxidação do

óxido Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com oxigênio a 450°C. O tetrafluoreto TbF<sub>4</sub>, isoestrutural com CeF<sub>4</sub> e ThF<sub>4</sub>, é obtido tratando-se TbF<sub>3</sub> com flúor elementar a 300-400°C. A dissolução de compostos de térbio-IV conduz à formação de Tb<sup>3+</sup> e evolução de oxigênio.

### 3.3 - Estado Divalente

O estado divalente, como R<sup>2+</sup>, é bem estabelecido para soluções e estado sólido, para Sm, Eu e Yb. Menos conhecidos são os íons Tm<sup>2+</sup> e Nd<sup>2+</sup>. Contudo, todas as TR podem ser reduzidas à bivalência e estabilizadas na rede cristalina de CaF<sub>2</sub> ou BaF<sub>2</sub> pela redução, por exemplo, de RF<sub>3</sub> em CaF<sub>2</sub> com cálcio elementar.

Tabela 5 - ALGUMAS PROPRIEDADES DOS LANTANÍDEOS BIVALENTES

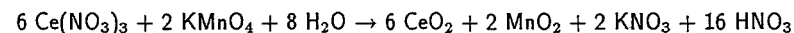
Íon	Cor	E° (V)	Raio Cristalino (Å)
Sm <sup>2+</sup>	Vermelho	-1,55	1,11
Eu <sup>2+</sup>	Incolor	-0,43	1,10
Yb <sup>2+</sup>	Amarelo	-1,15	0,93

O íon mais estável em solução aquosa é Eu<sup>2+</sup>, obtido por redução com Zn ou Mg. Para a redução de Sm e Yb requer-se amálgama de sódio. Os três lantanídeos podem ser reduzidos eletroliticamente em solução aquosa ou em haletos fundidos.<sup>[8]</sup> Os cátions Sm<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup> são rapidamente oxidados pela água ou pelo ar. Eu<sup>2+</sup>, contudo, pode ser bem trabalhado, especialmente mantendo-se atmosfera inerte, como CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>.

### 3.4 - Estados de Oxidação

O estado de oxidação normalmente apresentado pelas TR é o tripositivo. Neste estado três elétrons são removidos do átomo neutro, deixando a configuração 4f<sup>n</sup> (n = 0 a 14). Três configurações entre as TR são especialmente estáveis. A mais estável é do La<sup>3+</sup>, que tem a configuração de xenônio, e a segunda é o Gd<sup>3+</sup>, que tem o orbital 4f semicheio (4f<sup>7</sup>). O terceiro elemento de arranjo eletrônico estável é o Lu<sup>3+</sup>, que tem suborbitais cheios.

Cério-IV é muito fracamente básico e facilmente hidrolisável, com pH de precipitação próximo a 2. Oxidação com Cl<sub>2</sub>/NaOH (ClO<sup>-</sup>) leva ao hidróxido Ce(OH)<sub>4</sub>, sendo os hidróxidos das outras TR dissolvidos pelos ácidos hipocloroso e clorídrico formados. Pode-se oxidar o cério com permanganato, usando-se HgO ou ZnO para remover o H<sup>+</sup>:



Pode-se também fazer a oxidação com KMnO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a quente, obtendo-se cério de pureza 95 a 98,5%, a partir de material contendo 37% de cério. A oxidação com persulfato de amônio em meio ácido tem uso analítico. Como o potencial óxido-redução Ce<sup>3+</sup> = Ce<sup>4+</sup> + e<sup>-</sup> é 1,6V, qualquer base usada para remover o íon R<sup>+</sup> e deslocar favoravelmente o equilíbrio permite o uso de vários oxidantes.

Praseodímio e térbio podem produzir óxidos de valência + IV. O sesquióxido Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é hexagonal e semelhante ao La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nesta forma ainda incapaz de gerar o dióxido, mas a transição ao óxido cúbico Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, facilmente oxidado, tem ponto de transição em 780°C. Mecanismo semelhante é previsto para o térbio, porém a transição só é obtida em hidróxidos alcalinos no estado de fusão.

### 3.5 - Redução

São conhecidos os íons Sm<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup>. A redução do cloreto de európio em catodo de Hg na presença de íons sulfato conduz à precipitação de EuSO<sub>4</sub>. A redução também pode ser feita com Zn e HgNa. Os lantanídeos divalentes são algo semelhantes aos alcalino-terrosos, mais parecidos ao Sr<sup>2+</sup>. Os sulfatos são isomorfos com os sulfatos de Ba e Sr, sendo os dos lantanídeos mais solúveis. Usando-se amálgama de sódio para a redução, o Na é substituído por Eu, Yb e Sm em meio acetato. Fazendo-se a redução com HgNa diluída, com acima de 0,3% Na, obtém-se amálgamas do tipo HgR, com dificuldades de separação das duas fases. A separação de Sm em mistura de TR tende a arrastar Nd, mas o amálgama de neodímio tem solubilidade diferente, podendo-se lixiviar o Sm com ácido e deixando o Nd para trás. Os lantanídeos adjacentes Sm e Eu são extraídos juntos, mas podem ser dissolvidos fracionadamente do amálgama. Uma redução feita com cloreto de samário/etanol com HgSr enriqueceu o samário de 55 para 96%.

A química dos íons R<sup>2+</sup> é parecida com a dos cátions do Grupo II, especialmente Ba<sup>2+</sup>, de modo que os sulfatos são insolúveis e os hidróxidos são solúveis. Assim, Eu<sup>2+</sup> pode ser facilmente separado dos outros lantanídeos pela redução com zinco metálico e precipitação das outras como hidróxido usando-se NH<sub>4</sub>OH livre de carbonato, ou então precipitar o EuSO<sub>4</sub>. Outro fato que aponta a semelhança com os alcalino-terrosos é que a constante de complexação do Eu<sup>2+</sup> com EDTA tem valor que se encaixa entre as constantes do Ca<sup>2+</sup> e Sr<sup>2+</sup>.

Mikheev et al.<sup>[9]</sup> demonstraram a existência do La<sup>2+</sup> e as diferenças de potenciais dos pares Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>2+</sup> e Ln<sup>3+</sup>/Pr<sup>2+</sup> num sistema fundido de composição (PrOCl)<sub>Sólido</sub> / (PrCl<sub>3</sub> + PrCl<sub>2</sub> + SrCl<sub>2</sub>)<sub>Fundido</sub>.

### 3.6 - Radioatividade Natural

Além do promécio, lantanídeo obtido artificialmente como produto da fissão do urânio, nome sugerido por Marinski e Glendenin, e que aparece como traços nos minerais como conseqüência de eventos de fissão espontânea, um outro lantanídeo apresenta um isótopo radioativo. É o lutécio-176, de ocorrência natural, um beta-emissor de meia vida de 7,3 x 10<sup>10</sup> anos.

A presença das TR como produtos de fissão é um capítulo de muita importância na química e tecnologia de fissão e retratamento do combustível irradiado. Também na fissão os lantanídeos leves têm maior rendimento na formação, variando de 2 a 7%. O rendimento cai rapidamente depois do Gd.

Cabe aqui lembrar que os lantanídeos de número atômico par têm em média mais de seis isótopos estáveis, e aqueles de número atômico ímpar têm apenas um. Atualmente, métodos muito sensíveis e altamente seletivos fazem uso dos isótopos estáveis para a determinação de TR em amostras geológicas por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) associada à espectrometria de massa.

Dada a presença de tório, urânio e seus descendentes naturais nos minerais contendo as terras-raras, especialmente a monazita, os radioisótopos naturais actínio-227, tório-228, rádio-226, rádio-228, chumbo-210 e polônio-210 podem estar presentes nos cloretos de terras-raras. Há procedimentos radioquímicos para a detecção e determinação desses radioisótopos em cloretos de terras-raras.<sup>[10]</sup>

### 3.7 - Magnetismo e Supercondutividade

Nas TR são os elétrons 4f que dão aos elementos sua particular individualidade, e então distinguem uma TR de outra. Um exemplo disso é encontrado nas diferenças notáveis entre as muitas propriedades semelhantes aos metais das TR, ou seja, a ocorrência de ferromagnetismo no Gd e a supercondutividade no La. À temperatura ambiente, melhor ainda em temperaturas mais baixas, o Gd metálico é atraído por um magneto, porque é ferromagnético, mas as outras terras, não. Em baixas temperaturas La é a única TR metálica que perde sua resistência ao fluxo elétrico. Ao redor de -267°C ele se torna um condutor perfeito de eletricidade, i.e., um supercondutor.

### 3.8 - Propriedades Físicas e Químicas

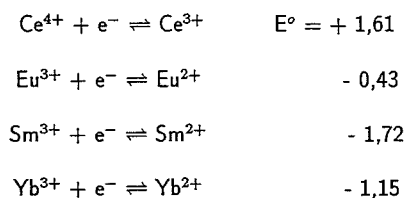
Dadas as suas estruturas eletrônicas, as TR formam uma classe única entre os elementos naturais. Na construção progressiva do sexto período dos elementos, após o nível quântico 6s ser ocupado por dois elétrons (Ba), os orbitais 5d e 4f se tornam mais estáveis. A série das TR resulta do preenchimento dos orbitais 4f até sua capacidade de 14 elétrons, enquanto a configuração externa permanece sensivelmente inalterada nos 6s<sup>2</sup> ou 5d<sup>1</sup>, 6s<sup>2</sup>. Uma vez que este orbital está dois níveis abaixo da mais externa, a designação de "série interna de transição" é usada para os elementos das terras-raras.

Uma conseqüência do preenchimento dos bem blindados orbitais 4f enquanto a carga nuclear vai aumentando gradativamente é um decréscimo regular do tamanho atômico dos membros da série, do mais leve (La) ao mais pesado (Lu). É a chamada contração lantanídica. Este efeito se reflete nas propriedades dos átomos e íons de acordo com as conhecidas leis químicas e é tipificada por um decréscimo gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e um aumento na estabilidade dos complexos. Elementos adjacentes da série podem diferir tão pouco, em suas propriedades químicas, que eles virtualmente não permitem uma distinção pelos meios químicos comuns; contudo, as diferenças em propriedades de um extremo ao outro da série (La-Lu) é quase substancial. Como conseqüência, o analista, que está preocupado em apresentar resultados

quantitativos, deve ser alertado de que o comportamento analítico do La não é necessariamente o mesmo que o do lutécio. Isso é particularmente verídico quando se tratam dos elementos puros em contraste com as misturas naturais, nas quais as TR tendem a agir como carregadores mútuos. Os exemplos que se seguem servem para ilustrar esse ponto.

- 1) As TR mais leves, como aquelas que ocorrem na mistura proveniente da monazita, são quantitativamente precipitadas por oxalato de amônio em solução levemente ácida; contudo, os elementos mais pesados mostram tendência cada vez maior de complexos solúveis, de modo que a precipitação do Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu se torna progressivamente menos completa. Recomenda-se fazer a precipitação a quente, em meio levemente ácido, com excesso controlado de ácido oxálico, deixar esfriar em repouso e filtrar a frio após várias horas.
- 2) Os pH's nos quais a precipitação dos hidróxidos é virtualmente completa diferem de mais de duas unidades. Assim, para se precipitar completamente o La de uma solução tamponada com cloreto de amônio, é requerido um grande excesso de NH<sub>4</sub>OH, enquanto um pequeno excesso é suficiente para precipitar o Lu. Nesta linha de raciocínio, explorando-se o pH de precipitação, faz-se a separação, por basicidade, do Th/TR pelo uso de hexamina, funcionando admiravelmente para as TR mais leves. Os elementos menos básicos, i.e., as TR mais pesadas têm, contudo, considerável tendência de co-precipitar.

Na formação de compostos as TR são caracteristicamente trivalentes. Nos íons, os níveis 6s e 5d, ou são vazios ou são usados na formação de ligação coordenativa. Vários elementos exibem estados divalentes ou tetravalentes, cuja existência pode ser devida a um reforço da estabilidade das correspondentes configurações eletrônicas dos orbitais 4f totalmente vazios, semipreenchidos ou completamente preenchidos. Assim, Ce-IV, Eu-II e Yb-II assumem as configurações 4f<sup>0</sup>, 4f<sup>7</sup> e 4f<sup>14</sup>, respectivamente. Samário também tem um estado divalente, no qual a configuração é 4f<sup>6</sup>. Em todos estes casos os estados di ou tetravalente são muito instáveis com relação ao estado trivalente, como pode ser visto pelos potenciais de oxidação:



Praseodímio e térbio se apresentam no estado tetravalente nos óxidos e fluoretos anídras (sólidos) e fluoretos duplos (sólidos). No eletrodo gotejante de Hg as TR, exceto Yb, Sm e Eu, são reduzidas diretamente ao metal. As três exceções mostram os estados divalentes. O método polarográfico é o mais satisfatório para a determinação de baixas concentrações de Eu.

Das propriedades físicas das TR, a susceptibilidade magnética e os espectros de absorção dos íons trivalentes são de particular interesse. Os espectros de absorção foram a base para um dos mais gerais e satisfatórios métodos para a determinação das várias TR individuais.

A susceptibilidade magnética das TR deve-se aos elétrons desemparelhados nos orbitais 4f. O número de elétrons desemparelhados cresce de 0 (La) a 7 (Gd), e decresce outra vez a 0 (Lu) quando se tem a introdução sucessiva de elétrons na formação do par eletrônico. Devido às interações orbitais, o momento magnético efetivo não é proporcional ao número de elétrons desemparelhados.

As propriedades magnéticas são de uso analítico limitado, mas tem sido de valor na determinação da estrutura e do tipo de ligação nos compostos.

### 3.8.1 - Basicidade

Como uma família, Sc, Y, TR e Ac constituem os óxidos mais altamente básicos de todos os elementos trivalentes. Acredita-se, por essa razão, que, destes, o Ac forma o óxido mais fortemente básico, e que óxidos mais básicos podem ser formados apenas por íons com número de oxidação mais baixo ou tamanho maior.<sup>[11,12]</sup>

Uma evidência experimental da basicidade relativamente alta desses elementos pode-se ter pela facilidade com que seus óxidos fortemente calcinados (exceto Sc) se dissolvem em ácidos, se dissolvem em soluções de sais de amônio com liberação de  $\text{NH}_3$ , se dissolvem em hidróxido de alúmina, reagem em altas temperaturas com sais de amônio, com metáfosfato, bissulfato ou pirossulfatos alcalinos e absorvem  $\text{CO}_2$  da atmosfera. A estes fatos pode-se somar a solubilidade relativamente elevada em água e os valores dos pH's de precipitação dos óxidos hidrosos e hidróxidos, a absorção de  $\text{CO}_2$  por hidróxidos de La e Nd e o fato de o hidróxido hidroso de La, enquanto úmido ou em suspensão coloidal, ter reação alcalina. De fato, os óxidos hidrosos e os hidróxidos são tão fortemente básicos que tornam impossível a determinação das TR por titulação eletrométrica com NaOH.<sup>[13]</sup> Ainda mais, considere-se como evidência dessa basicidade relativamente elevada a hidrólise dos sais em solução aquosa contendo ânions fracamente básicos; a existência estável de muitos sais normais derivados dos ânions fortemente básicos como carbonato, cromato, acetato e vários outros ânions orgânicos; os elevados potenciais dos elementos livres; a tendência de os elementos livres liberarem hidrogênio da água; o elevado calor de dissolução dos óxidos em ácidos e a elevada temperatura requerida para a decomposição térmica dos sais contendo oxigênio. Por outro lado, o fato de que os sais de ânions fortemente básicos, como sulfeto, cianeto, azoteto, carbeto e nitreto sofrem pronta hidrólise, indica basicidade menor entre estes elementos do que entre os elementos alcalinos e alcalino-terrosos.

Embora esses elementos como grupo sejam altamente básicos, significantes diferenças existem, particularmente entre Sc e Y, Y e La, La e Lu. Lantânio é, geralmente, visto como o mais básico, e Sc como o menos básico, sendo as terras céricas mais básicas do que as ítricas, ocupando o ítrio uma posição entre as próprias terras ítricas. Como uma família, diz-se que as TR são mais básicas do que os elementos do Grupo III, mas menos do que os alcalino-terrosos, mais básicas do que o Be, mas menos básicas do que o Mg, e alguns autores consideram que a basicidade das TR se assemelha à basicidade dos alcalino-terrosos. O hidróxido de lantânio, por exemplo, tem sido considerado tão

básico quanto o hidróxido de amônio.<sup>[14]</sup>

Há, contudo, alguma evidência de anfoterismo no estado trivalente. Assim, o hidróxido de escândio é algo solúvel em solução aquosa concentrada de KOH, e no estado cristalino tem-se  $\text{K}_2\text{HScO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2/\text{Sc}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})/3\text{H}_2\text{O}$ , já separados dessas soluções. Sob condições semelhantes se dissolve o hidróxido de ítrio, mas a solução hidrolisa imediatamente, precipitando novamente o hidróxido. O hidróxido de lantânio é insolúvel.

A basicidade decresce na série:<sup>[11,15]</sup> Ac, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Ce-IV e Th. Um decréscimo na basicidade está ligado à diminuição do raio do cátion, La sendo o mais básico, Sc o menos básico e Y se localizando entre Dy e Ho. Comparativamente, a maior basicidade é indicada para os elementos trivalentes, um pouco maior para os elementos divalentes ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ) e um pouco menor para os tetravalentes ( $\text{Ce}^{4+}$ ). Na série acima, confirmada por meio de outros estudos, a posição do Y pode ser como a indicada, ou então ficar entre Ho e Er.

Os métodos clássicos de precipitação com  $\text{NH}_4\text{OH}$  procuram explorar essa ordem de basicidade. Como a precipitação envolve consumo do íon hidroxila, aqueles cátions que ligam  $\text{OH}^-$  mais fortemente nos compostos insolúveis serão precipitados primeiro, e serão seguidos na ordem por espécies com menor afinidade pelos íons  $\text{OH}^-$ . Resulta daí que a precipitação se dá na ordem de basicidade crescente, i.e., o material mais básico precipitará por último. Contudo, experimentalmente, para as misturas naturais, os resultados variam muito de acordo com as razões entre os elementos presentes.<sup>[16]</sup> A menos que um excesso de álcali localizado possa ser evitado, por exemplo, por excessiva diluição, os elementos mais abundantes podem ser precipitados fora da ordem da basicidade acima indicada.

Há na literatura um número consideravelmente grande de trabalhos que tratam do tema basicidade das TR, podendo o leitor consultar, por exemplo, a revisão de Moeller e Kremers<sup>[17]</sup> para mais detalhes.

Relacionado com a basicidade, e importante do ponto de vista experimental, é o conhecimento dos pH's de precipitação dos hidróxidos das TR. Há vários estudos cobrindo este tema na literatura, pois já é um campo clássico. Assim, Hildebrand<sup>[18]</sup> informa que Pr e Nd em meio cloreto são precipitados em pH próximo de 7, enquanto os nitratos dão precipitado em pH abaixo de 4. Isso mostra também a importância do ânion. Britton<sup>[19,20]</sup>, trabalhando com TR 0,01M, estudou o efeito de NaOH na precipitação dos hidróxidos em solução de nitrato e cloreto de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y, a 17 e 18°C. Enquanto o hidróxido é precipitado em pH 8,35, todos os demais aparecem em pH's mais baixos, entre o cério (pH 7,14) e o ítrio (pH 6,78). Os valores a seguir dão uma boa idéia dos pH's de precipitação dos hidróxidos das várias TR.

Tabela 6 - VALORES DOS pH's DE PRECIPITAÇÃO DE TR TRIVALENTES.<sup>[19,21,22,23]</sup>

Elem.	pH incidente				Relação $(OH^-/R^{3+}) = 0,4$		
	$NO_3^-$	$Cl^-$	$Ac^-$	$SO_4^-$	$NO_3^-$	$Ac^-$	$SO_4^{2-}$
La	7,82	8,03	7,93	7,61	8,23	8,13	7,78
Ce	7,60	7,41	7,77	7,35	7,76	7,99	7,56
Pr	7,35	7,05	7,66	7,17	7,67	7,96	7,50
Nd	7,31	7,40	7,59	6,95	7,40	7,65	7,23
Sm	6,92	6,83	7,40	6,70	7,08	7,48	6,93
Eu	6,82		7,18	6,68	6,90	7,37	6,82
Gd	6,83		7,10	6,75	6,94	7,31	6,95
Y	6,95	6,78	6,83	6,83	6,90	7,15	6,90
Er	6,76		6,59	6,50	6,84	6,93	6,58
Tm	6,40		6,53	6,21	6,70	6,77	6,38
Yb	6,30		6,50	6,18	6,65	6,73	6,32
Lu	6,30		6,46	6,18	6,63	6,73	6,32
Sc			6,1				

Cério-IV e tório dão precipitados em pH's mais baixos, por exemplo, os sulfatos são transformados em hidróxidos a pH 2,65 para o Ce-IV, e 3,91 para o tório.

Um número relativamente grande de bons resumos cobrindo os procedimentos de separação de TR pelo princípio da basicidade encontra-se na literatura.<sup>[24-40]</sup>

Um estudo discutindo as eficiências dos diversos métodos de separação quantitativa de Nd/La está descrito.<sup>[41]</sup> O uso de hidróxidos alcalinos para a precipitação e separação de TR tem sido feito extensivamente, especialmente NaOH e KOH. Mesmo com estes hidróxidos bem diluídos, é difícil evitar-se uma concentração local elevada e indesejada. Alguns autores<sup>[42,43]</sup> consideram mesmo esses hidróxidos superiores ao  $NH_4OH$ . Os trabalhos pioneiros foram revistos por Böhm.<sup>[23]</sup> Esses álcalis têm sido úteis para a remoção de traços das TR menos básicas de grandes quantidades das mais básicas. Assim, Drossbach<sup>[42]</sup> removeu didímio de La por precipitação do primeiro com NaOH. Outros autores<sup>[44]</sup> usaram NaOH para obter lantânio de boa pureza. Considerando que o hidróxido de lantânio é uma base mais forte que  $NH_4OH$ , é recomendado usar, por exemplo, NaOH para a precipitação completa do lantânio.

Além dos métodos que usam  $NH_4OH$  e  $NH_3$  para a precipitação e fracionamento de TR, que são muitos e não seria oportuno discutí-los todos aqui, como também de NaOH e KOH, bem como o uso de  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $FeO$ ,  $PbCO_3$ ,  $MgCO_3$ , muitas tentativas têm sido feitas usando-se reagentes como hexametilenotetramina, que por hidrólise gera  $NH_3$  e formaldeído,<sup>[45,46]</sup> e uréia, que se decompõe em  $NH_3$  e  $CO_2$ .<sup>[41,47]</sup> Alguns derivados orgânicos da amônia também foram experimentados, entre eles a anilina<sup>[48-52]</sup> e aminas aromáticas.<sup>[53,54]</sup>

A dissolução fracionada de óxidos ou hidróxidos de TR tem sido explorada desde muito tempo, usando-se os mais diversos tipos de ácidos na tentativa de uma dissolução seletiva. Este tipo de tratamento iniciou-se com Mosander<sup>[55,58,66,67]</sup> e foi continuado por vários outros pesquisadores. Também procurou-se explorar a diferença de solubilidade dos óxidos de TR em soluções de sais de amônio,<sup>[55,56,59-62]</sup> sendo muito usados nitrato de amônio a quente<sup>[63,64]</sup> e cloreto de amônio.<sup>[63,65]</sup>

Um meio muito conhecido de fracionamento e separação do cério é sua oxidação com cloro/KOH (hipoclorito) e dissolução simultânea das TR trivalentes, método este já proposto por Mosander<sup>[66-68]</sup> e até hoje em prática por meio de muitas vias alternativas do mesmo princípio.<sup>[69-82]</sup>

De modo muito simplista, a basicidade pode ser vista como a força dos hidróxidos como bases. A extensão da hidrólise dos sais das TR de ácidos fortes dá também uma medida semelhante da basicidade. Considerando-se a basicidade do  $Dy(OH)_3$  como unitária, tem-se os seguintes valores para algumas das TR: La 2500, Pr 150, Nd 100, Sm 20 e Gd 7. Assim, o La é o mais básico de todas as TR, sendo o  $La(OH)_3$  a base trivalente mais forte conhecida. Sua atividade é tão grande que o óxido  $La_2O_3$ , como o CaO, quando exposto, por exemplo, à água, "assobia". Como a ordem de basicidade decresce para todas as TR na ordem do número atômico crescente, as diferenças em basicidade são importantes para o fracionamento. Avalia-se que 15 fracionamentos por basicidade equivalem a 1000 fracionamentos por nitratos duplos de Mg. A basicidade relativamente alta das TR é vista pela facilidade com que os hidróxidos absorvem  $CO_2$  produzindo os correspondentes carbonatos. Assim, carbonatos cristalinos são obtidos passando-se  $CO_2$  nos hidróxidos ou adicionando carbonato alcalino sobre seus sais neutros.

Os hidróxidos mais fortemente alcalinos,  $La(OH)_3$  e  $Y(OH)_3$  estão, por suas propriedades, próximos do  $Ca(OH)_2$ , enquanto os hidróxidos básicos mais fracos  $Sm(OH)_3$  e  $Sc(OH)_3$  se parecem com o  $Al(OH)_3$ . Estes precipitam primeiro com amoníaco no fracionamento, sendo os mais fortes  $La(OH)_3$  e  $Y(OH)_3$ , precipitados por último.

Relacionados com a variação do número de elétrons nos orbitais 4f, observaram-se os seguintes fatos:

- à medida que o número atômico aumenta, diminuem os raios iônicos (contração lantanídica) e em consequência aumentam os potenciais iônicos;
- atribui-se também à concentração lantanídica a menor tendência de oxidação dos metais com o aumento do número atômico na série;
- observa-se ainda, com o aumento do número atômico, aumento na capacidade dos íons trivalentes das TR de formarem complexos, ou seja, a estabilidade dos complexos aumenta com o número atômico;
- os íons tripositivos das TR formam hidróxidos do tipo  $R(OH)_3$ , que são iônicos e básicos. Quanto menor o raio do íon  $R^{3+}$ , mais forte é a interação com o íon hidroxila e, como consequência, a basicidade dos hidróxidos decresce com o número atômico;
- era de se esperar que a solubilidade dos íons  $R^{3+}$  aumentasse com Z crescente ou com o decréscimo dos raios iônicos. Contudo, observações experimentais mostraram que, dependendo

do ânion, a solubilidade pode decrescer com a diminuição do raio (ex. OH<sup>-</sup>), aumentar com o decréscimo do raio (ex. sais duplos de nitrato de magnésio, 2R(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O) ou variar irregularmente (ex. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Não há explicação satisfatória para estas variações.

### 3.8.2 - Hidrólise

Este método, também clássico, foi muito usado para a separação do cério: a hidrólise do sulfato ou nitrato de Ce-IV precipitando os sais básicos permite a separação de outras TR trivalentes.<sup>[23,27,35]</sup> O método foi proposto por Herman<sup>[83]</sup>, que separou cério como nitrato básico. Lange<sup>[84]</sup> separou também cério como nitrato básico após dissolução dos óxidos com HNO<sub>3</sub>. Marignac<sup>[85]</sup> dissolveu os óxidos mistos com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e adicionou água para precipitar o sulfato básico. Bunsen<sup>[86]</sup> obteve melhor resultado adicionando a solução de nitrato de cério em água fervente contendo um pouco de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e esta foi a modificação mais largamente empregada. Embora os resultados sejam muito bons, é necessário mais de uma hidrólise para a completa purificação, mas a recuperação do cério não é total.<sup>[63]</sup> O cério também pode ser completamente precipitado de solução fervente por acetato de sódio<sup>[87,88]</sup> e acetato de magnésio<sup>[88]</sup>, enquanto as TR trivalentes não são afetadas. A precipitação do nitrato básico de Ce-IV após oxidação com bromato de potássio<sup>[89,26,90]</sup>, KMnO<sub>4</sub><sup>[91,92,93]</sup>, peróxido de sódio<sup>[94]</sup> e outros agentes oxidantes<sup>[95]</sup> representa também aplicação do processo hidrolítico.

Outras técnicas hidrolíticas foram usadas, como, por exemplo, o chamado "processo nitrito básico", usado por Hofmann e Burger<sup>[96]</sup> para separar Er das terras ítricas mais básicas, sendo também excelente método para remover Y das terras ítricas, processo este usado primeiro por Holden e James.<sup>[97]</sup> Tratando-se, por exemplo, a solução fervente de nitrato das terras ítricas com nitrito de sódio para precipitar um terço das TR, consegue-se separar Y relativamente puro de misturas Er-Y, Dy-Ho-Er-Y, sendo que o Y fica nas frações mais básicas.

A hidrólise a quente de azoteto de sódio ou potássio, usada por Dennis e Kartright<sup>[98,99]</sup>, serviu para separar Th das TR, sendo o primeiro precipitado quantitativamente, enquanto que as TR permanecem em solução. A separação rápida e quantitativa de cério é obtida pela adição de azoteto de sódio e água oxigenada às soluções de cloreto ou sulfato de terras-raras.<sup>[100]</sup>

Outras separações de TR feitas usando-se o princípio da hidrólise de compostos que geram o agente precipitante empregam, p.ex., ftalato<sup>[101]</sup> para separar Y das terras ítricas, cujos ftalatos hidrolisam mais rapidamente e o ácido láctico, hidrolisado a quente por várias horas, para resolver a mistura Ho-Y.<sup>[102]</sup> Já a precipitação das TR em soluções neutras com cromato de potássio permite concentrar as terras ítricas no precipitado e as terras céricas no filtrado.<sup>[103]</sup>

Vários estudos tratam do tema mais modernamente, por exemplo, a polimerização hidrolítica de Dy<sup>3+</sup> é determinada pelo método do equilíbrio - pH.<sup>[104]</sup> Variou-se a concentração de Dy de 0,1 a 0,6M e obteve-se o valor das constantes de hidrólise e a composição dos produtos hidrolíticos do Dy<sup>3+</sup> pelo método gráfico, depois refinado por computação. Os resultados mostram a existência das seguintes espécies em solução: /Dy(OH)<sup>2+</sup>; /Dy<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> e /Dy<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>6+</sup>, esta última em menor concentração. O comportamento do Dy é o mesmo que o do Er-III e Yb-III, mas diferente de Sm-III, Eu-III e Gd-III.

A polimerização hidrolítica dos íons lantanídeos está muito relacionada com a separação e determinação das TR, tratamento do combustível nuclear e proteção ambiental, que têm sido muito estudados.<sup>[105-119]</sup> Os lantanídeos leves foram melhor estudados que os pesados. Foram estudados ainda os comportamentos hidrolíticos de Pr,<sup>[120]</sup> Sm,<sup>[121]</sup> Eu,<sup>[122]</sup> Gd,<sup>[122]</sup> Tb,<sup>[123]</sup> e Er.<sup>[123]</sup>

Um controle muito conveniente do pH de hidrólise é conseguido pela técnica de precipitação homogênea, usando-se uréia, por exemplo. O pH vai subindo lentamente e o precipitado resultante é, muitas vezes, extremamente fino e menos suscetível de adsorver outras espécies de solução. Há muitos outros exemplos na literatura. O uso de EDTA como agente mascarante para melhorar o fracionamento de pares de TR por precipitação homogênea de seus oxalatos, baseada na hidrólise do oxalato de metila, é tido como eficiente.<sup>[124]</sup> Outras vantagens da precipitação homogênea à temperatura constante e controle do pH estão na velocidade lenta do crescimento dos cristais e num equilíbrio mais próximo entre as fases solução e sólida, portanto, diminuindo os fenômenos de adsorção, oclusão, co-precipitação e outros efeitos indesejáveis. Os precipitados são cristalinos e uniformes. Quando, por exemplo, TR e EDTA estão na razão 1:2 e a solução tratada a pH 4,0 - 4,5, em temperatura ambiente, com quantidades equivalentes de vários ligantes que atuam como precipitantes, são obtidas espécies do tipo RLA, onde R é o cátion das TR, L é o ânion do EDTA e A pode ser oxalato, carbonato, fosfato ou fluoreto.<sup>[125]</sup>

Como orientação, a Tabela 7 dá os valores dos hidróxidos das TR e alguns outros metais que geralmente as acompanham.

Tabela 7 - PRODUTOS DE SOLUBILIDADE DE HIDRÓXIDOS.

Hidróxido	pK <sub>ps</sub>	Hidróxido	pK <sub>ps</sub>
Ce(OH) <sub>3</sub>	19,5	Th(OH) <sub>4</sub>	44
Ce(OH) <sub>4</sub>	50,4	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	21,6
Er(OH) <sub>3</sub>	23,4	Al(OH) <sub>3</sub>	21,6
Eu(OH) <sub>3</sub>	23,1	Be(OH) <sub>2</sub>	21,2
La(OH) <sub>3</sub>	19	Fe(OH) <sub>2</sub>	14,7
Lu(OH) <sub>3</sub>	23,7	Fe(OH) <sub>3</sub>	37,9
Nd(OH) <sub>3</sub>	21,5	Hf(OH) <sub>4</sub>	25,4
Pr(OH) <sub>3</sub>	21,2	ZrO(OH) <sub>2</sub>	47
Sc(OH) <sub>3</sub>	29,4		
Tm(OH) <sub>3</sub>	23,5		
Y(OH) <sub>3</sub>	22,8		
Yb(OH) <sub>3</sub>	23,6		

A precipitação de determinado metal pode ser diminuída pela adição de agentes mascarantes e o controle do pH. Ácidos tartárico e cítrico são eficientes para manter muitos metais em solução, o que tem sido praticado para Bi-III, ZrO<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>. Trietanolamina mascara Fe-III contra a precipitação por NaOH, enquanto Ti-IV e La-III são precipitados como hidróxidos.<sup>[126]</sup>

Muitos métodos gravimétricos usam EDTA para melhorar sua seletividade. Sutton<sup>[127]</sup> calculou as concentrações de metais que permanecem em solução em diferentes valores de pH para vários sistemas, incluindo-se Ce-La-Y, EDTA e oxalato. Fluoretos de Th, La, Sc e Y e as outras TR podem ser separados de Mg e Ca quando EDTA é usado como agente mascarante.<sup>[128]</sup>

Um fato interessante ainda relacionado com o processo hidrolítico foi a observação de uma inesperada diminuição da concentração de gadolínio (depleção) no moderador do reator nuclear por precipitação de um produto hidrolítico do Gd.<sup>[129]</sup> A análise do moderador revelou que a única impureza era o íon  $\text{HCO}_3^-$  como ânion. Estudos de complexação de solução 0,050M em  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  mostraram que, na ausência de  $\text{HCO}_3^-$  e em pH menor que 6, as espécies em equilíbrio eram:  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{GdNO}_3^+$  como predominantes e traços de  $\text{GdOH}^{2+}$  e  $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_2]^+$ . O aumento do pH acima de 6,4 levou à formação da fase sólida  $\text{Gd}_2(\text{OH})_{5,1}(\text{NO}_3)_{0,9}$ . Na presença de  $\text{HCO}_3^-$  a fase sólida  $\text{Gd}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)$  é detectada visualmente a pH 5,8. Por outro lado, a análise de solução diluída 0,00065M  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  contendo bicarbonato mostrou precipitados formados entre pH 5,5 e 6,6, de composição  $\text{Gd}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Na ausência de  $\text{HCO}_3^-$  não se forma precipitado até pH 6,8. Concluiu-se que a perda de Gd no moderador era devido à formação de um hidróxido-carbonato de gadolínio. Como curiosidade: o sistema secundário (*shutdown*) do reator tem 8g Gd/kg água, ou melhor, 8000mg Gd/kg  $\text{D}_2\text{O}$ , enquanto o sistema moderador tem 1mg Gd/kg  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 3.8.3 - Hidratação

Confirmou-se o fato de que, para as terras-raras, o processo de hidratação dos íons tem caráter eletrostático. Os números de hidratação obtidos pelo método eletroquímico estão de acordo com o modelo experimental e mostram uma progressiva diminuição de uma molécula de água do  $\text{La}^{3+}$  ao  $\text{Lu}^{3+}$ . Os números de coordenação encontrados para a série La-Nd é  $9 \pm 0,2$ , para a série Tb-Lu é  $8 \pm 0,2$  e para Nd-Tb tem valores intermediários.<sup>[130]</sup> Caro e Lamaitre-Blaise estudaram a hidratação do óxido de samário e informaram que, quando este óxido é disperso em água equilibrada com  $\text{CO}_2$  à pressão de 760 e 0,3 torr, respectivamente, formam-se os carbonatos  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ .<sup>[131]</sup>

### 3.8.4 - Luminescência e Fluorescência

Das TR, Sm, Eu, Tb e Dy apresentam fluorescência na região visível, e Ce, Gd e Er fluorescem na região ultravioleta. Adachi e colaboradores<sup>[132]</sup> estudaram a influência de solventes e da temperatura nas propriedades luminescentes de complexos de  $\text{Eu}^{2+}$  com éteres-coroa. O espectro luminescente do complexo com o éter 18-coroa-6 é muito influenciado pela natureza dos solventes, mas o complexo, com o éter 15-coroa-5 não é afetado. Os autores indicam a preparação de  $\text{EuBr}_2$  usado no trabalho pela reação de  $\text{NH}_4\text{Br}$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 600°C durante 3 horas em atmosfera de hidrogênio. Comparam os rendimentos de fluorescência com uma solução  $1.10^{-5}\text{M}$  de bissulfato de quinino- $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N, com excitação do quinino em 365nm.

Albin e colaboradores<sup>[133]</sup> estudaram a excitação por espectroscopia a *laser* para monitorar a complexação de (1,2-etanediidioxi)diacetato, ( $\text{EDA}^{2-}$ ), com os íons das terras-raras. As constantes de formação relativas para as espécies 1:1 foram determinadas, e os autores indicam a existência das espécies  $\text{Eu}(\text{EDA})^+$  e  $\text{Eu}(\text{EDA})_2^-$ .

Um novo método para a intensificação da sensibilidade e da seletividade na detecção da luminescência para os íons das terras-raras é apresentado por Tran e Zhang.<sup>[134]</sup> Os íons das TR, éter-coroa e benzoato são compartimentalizados num complexo de modo a eliminar o *quenching* (extinção) e induzir a transferência de energia de modo que a detecção da luminescência para os íons das TR possa ser seletivamente melhorada. Pode-se usar um éter-18-coroa-6 ou 15-coroa-5 como agente extrator sinérgico, e benzoato como contra íon para extrair seletivamente os íons das TR para a fase orgânica, onde são subsequentemente determinados pela técnica luminescente.

Térbio apresenta intensa fluorescência em solução. Observou-se que esta fluorescência se intensifica quando o íon metálico é ligado a polímeros.<sup>[135,136]</sup> Vasconcellos e Rodrigues<sup>[137]</sup> demonstraram que dextran (MM 60.000-90.000) interage com Tb-III em solução aquosa. Observaram a precipitação do hidróxido de térbio em pH acima de 6,6 quando se estudou a dependência da fluorescência com o pH da solução. Os autores demonstraram que se forma um complexo Tb-III/dextran em meio aquoso a pH 2,9-6,6, com deslocamento da água da esfera de coordenação do cátion lantanídeo.

Complexos de terras-raras com dextran (polissacarídeos) já haviam sido sugeridos por Selye e colaboradores.<sup>[138]</sup>

#### • Subdivisão em Grupos

É uma prática de muitos anos classificarem-se as terras-raras em grupos. Uma sistemática adotada é:

Grupo do Cério	Grupo do Térbio	Grupo do Ítrio
La	Eu	Dy
Ce	Gd	Ho
Pr	Tb	Y
Nd		Er
Sm		Tm
		Yb
		Lu
Insolúveis	Pouco solúveis	Solúveis

Esta classificação foi estabelecida de acordo com a solubilidade dos sulfatos duplos de Na e K com as TR: Grupo do Cério, pouco solúvel, Grupo do Ítrio, solúvel e Grupo do Térbio ocupando uma posição intermediária. Interessante observar que há uma ordem segundo os números atômicos. A solubilidade de outros sais também pode seguir a ordem da série dos lantanídeos, direta ou inversamente. Empregou-se mesmo uma diferenciação, no passado, quanto ao sistema de cristalização e cor dos platinocianetos de terras-raras,  $\text{R}_2\text{Pt}(\text{CN})_{12}$ : Grupo do Cério - cristais monoclínicos, amarelos; Grupo do Tb e Y: cristais rômnicos, avermelhados.



Outros autores preferem fazer a classificação em apenas dois grupos - Grupo do Cério (La a Sm) e Grupo do Ítrio (Eu a Lu). A seguir indicam-se algumas propriedades dos compostos dos dois grupos quanto à solubilização.

<u>Compostos</u>	<u>Grupo do Cério</u>	<u>Grupo do Ítrio</u>
Carbonatos	Insolúveis em água e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Insolúveis em água e solúveis em $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
Hidróxidos	Pouco solúveis em água	Muito pouco solúveis em água
Fluoretos	Insolúveis em água	Insolúveis em água
Formiatos	Levemente solúveis em água	Moderadamente solúveis em água
Nitratos	Menos solúveis em $\text{HNO}_3$ do que em água	Menos solúveis em $\text{HNO}_3$ do que em água, especialmente $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$
Nitratos Básicos	Moderadamente solúveis em água	Levemente solúveis em água
$\text{Mg}_3\text{R}(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Facilmente cristalizáveis	Não facilmente cristalizáveis
Oxalatos	Muito insolúveis em água e oxalato de amônio	Muito insolúveis em água. Solúveis em oxalato de amônio
Fostatos	Insolúveis em água	Insolúveis em água
$\text{K}_3\text{R}(\text{SO}_4)_3$	Insolúveis em sol. $\text{K}_2\text{SO}_4$	Solúveis em $\text{K}_2\text{SO}_4$

### 3.9 - Compostos Inorgânicos

Hoje, no comércio, encontram-se três classes de compostos de TR, de acordo com sua procedência:

1. misturas naturais;
2. misturas que representam frações ou estágios de separação de misturas naturais e
3. TR individuais puras, cujo grau de pureza pode variar.

Os compostos oriundos das misturas naturais variam de composição, dependendo do tipo de mineral da qual procedem, i.e., da fonte mineral. Os dois tipos mais comumente comercializados são:

- a) TR de monazita ou de bastnaesita, nos quais as TR leves (Grupo do Cério) predominam e

- b) TR de xenotima, gadolinita e euxenita, nas quais o Y e as TR pesadas (Grupo do Ítrio) predominam. Das misturas comerciais mais comuns cita-se o "dídímio", uma fração na qual o Ce foi mais ou menos completamente removido, e uma fração conhecida como "neodímio comercial", na qual estão presentes Nd, Pr, Sm e Gd, resultantes das operações de produção de lantânio puro; existem ainda frações mais brutas de Sm e Gd, como também "concentrados de Y". Comumente as citadas frações são comercializadas na forma de óxidos, cloretos, carbonatos, hidróxidos, sulfatos e sulfatos duplos.

Como já relatado, os cloretos, nitratos e sulfatos são solúveis em água. Os sulfatos duplos de TR e sódio são pouco solúveis em água, mas, por exemplo, 1g se dissolve em 100ml de  $\text{HNO}_3$  3M. Os óxidos mistos, com exceção do  $\text{CeO}_2$ , e todos os óxidos puros são solúveis em ácidos diluídos. O dióxido de cério, especialmente quando calcinado em alta temperatura, resiste ao ataque de HCl e  $\text{HNO}_3$ . Sua solubilidade é facilitada pela adição de pequena quantidade de ácido fluorídrico (1 a 2 ml de HF 1% junto ao ácido usado para a dissolução), o qual age como catalisador. Ácidos sulfúrico e/ou perclórico concentrados dissolvem  $\text{CeO}_2$  a quente.

De um modo geral, os sais das terras-raras trivalentes apresentam-se, com relação à cor:

Incolores:	La, Ce, Gd, Y, Yb, Lu
Lilás róseo com fluorescência azulada:	Nd
Verdes:	Pr e Tm
Róseos:	Er
Róseo pálido:	Tb
Amarelos:	Sm, Dy e Ho

#### 3.9.1 - Haletos / Cloretos

São muito solúveis. Cristalizam-se com seis ou, às vezes, sete moléculas de água,  $\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{RCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Os cloretos anidros são obtidos por desidratação a quente com corrente de HCl anidro ou podem ser obtidos por reação dos  $\text{R}_2\text{O}_3$  com mistura  $\text{SCl}_2 + \text{Cl}_2$  ou vapor de  $\text{CCl}_4$ . Os brometos anidros podem ser obtidos de modo igual. Os iodetos anidros são facilmente obtidos por reação dos  $\text{R}_2\text{O}_3$  com  $\text{NH}_4\text{I}$  a  $400^\circ\text{C}$ . Os fluoretos anidros podem ser obtidos pela precipitação a partir das soluções de cloretos com HF concentrado, lavando-se os precipitados com etanol absoluto várias vezes. Os haletos são higroscópicos. Os iodetos são amarelados ou verdes escuros, muito solúveis em etanol e piridina, e ao ar se transformam nos iodetos básicos. Os haletos de TR se distribuem entre fase orgânica constituída por álcoois, cetonas e éteres, propriedade essa usada para separar algumas das TR em procedimentos analíticos.

Os cloretos anidros podem absorver  $\text{NH}_3$ , formando amoniatos com 2, 4, 8, 12 e até 20 moléculas de  $\text{NH}_3$  por  $\text{RCl}_3$ . Os cloretos hidratados formam, por secagem ao ar, os correspondentes oxicloretos, que são insolúveis em água.

Os cloretos das TR trivalentes são muito solúveis em água (ca. 500g óxido/litro). As soluções são apenas levemente ácidas. Os cloretos cristalizados fundem-se parcialmente e inicia-se a desidratação abaixo de  $100^\circ\text{C}$ . Os cloretos das TR mais leves, mais básicas, se desidratam com apenas leve hidrólise, mas os das TR pesadas são hidrolisados mais intensamente.<sup>[139,140]</sup>

Os cloretos anidros são obtidos por aquecimento dos cloretos hidratados com cloreto de amônio, ou pela reação dos óxidos com carvão e cloro, ou, ainda, com o tratamento com vapor  $\text{CCl}_4$  em temperaturas elevadas. Os pontos de fusão (PF) dos cloretos anidros variam de  $580$  a  $900^\circ\text{C}$  e os pontos de ebulição (PE) de  $1400$  a  $1800^\circ\text{C}$ ; a vaporização já é apreciável a  $730$ - $950^\circ\text{C}$ . Propõe-se um procedimento para a separação das TR relativamente não voláteis de outros cloretos voláteis.<sup>[141]</sup> Em altas temperaturas, os cloretos de Sm-III, Eu-III e Yb-III se dissociam para produzir os dicloretos. Os PF aproximados são:  $\text{SmCl}_2$  -  $740^\circ\text{C}$ ,  $\text{EuCl}_2$  -  $727^\circ\text{C}$  e  $\text{YbCl}_2$  -  $727^\circ\text{C}$ . Os dicloretos também são obtidos por redução, em solução aquosa, com Zn ou outro metal ativo, com adição de HCl concentrado ou HCl gasoso. Este procedimento é eficiente para a purificação de európio. Como o íon  $\text{Ce}^{4+}$  oxida o íon cloreto, não se pode obter o cloreto cérico.

Os cloretos anidros das TR leves são livremente solúveis (mais de 200g/l) em metanol, etanol e vários outros mono e poliálcoois.<sup>[142]</sup>

### 3.9.2 - Fluoretos

Os fluoretos das TR são insolúveis em água e ácidos diluídos, mas levemente solúveis em HCl concentrado. Eles se separam como precipitado gelatinoso quando ácido fluorídrico ou fluoreto solúvel é adicionado à solução de TR. Desidratação completa é alcançada abaixo de  $500^\circ\text{C}$ , mas os compostos das TR pesadas mostram certa tendência de hidrólise e formação de oxifluoretos. Para se reduzir o teor de água ao mínimo, eles são precipitados a partir dos precipitados pela desidratação em atmosfera de HF anidro, ou então pela reação direta do óxido com fluoreto de amônio a quente.

Os fluoretos simples podem ser solubilizados por decomposição com NaOH mais concentrado, ou tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$  a quente. Podem também ser decompostos pelo tratamento com ácido bórico - ácido nítrico e destilação do  $\text{BF}_3$  a quente, solubilizando-se com facilidade.

A solubilidade, os produtos de solubilidade e as funções termodinâmicas de várias TR no sistema fluoreto-água, incluindo-se os fluoretos de La, Nd, Sm e Gd, foram estudados por Menon, James e Jackson.<sup>[143]</sup> Para estes fluoretos, as solubilidades estão na faixa de  $1.10^{-5}$  a  $2.10^{-3}\text{M}$  e os  $\text{pK}_{\text{solub}}$  de 17 a 12. O fluoreto de Gd se mostrou o mais solúvel dos quatro.

### 3.9.3 - Brometos

Mayer e colaboradores<sup>[144]</sup> discutiram o uso de  $\text{NH}_4\text{Br}$  na conversão de óxidos de TR, de brometos

hidratados do tipo  $\text{RBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou dos metais Sc, Y, La a Lu, nos brometos anidros do tipo  $\text{RBr}_3$ . Em geral, os procedimentos para as sínteses em dois passos começam com o brometo ternário  $(\text{NH}_4)_2\text{RBr}_5$ , onde R é La-Nd, e  $(\text{NH}_4)_3\text{RBr}_6$ , onde R é Sm ao Lu, Y e Sc. Estes são obtidos a  $20$ - $250^\circ\text{C}$  a partir dos brometos terciários hidratados numa corrente de HBr gasoso a  $280^\circ\text{C}$ , ou com os óxidos dos  $\text{R}_2\text{O}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Br}$ , ou então misturas de  $\text{NH}_4\text{Br}$  e os metais a  $300^\circ\text{C}$ . O passo seguinte é a decomposição do brometo terciário ao binário  $\text{RBr}_3$  em vácuo a  $350$ - $400^\circ\text{C}$ . A decomposição real depende do tamanho do íon da TR trivalente, e pode passar pelo composto intermediário  $\text{NH}_4\text{R}_2\text{Br}_7$ , onde R é Nd a Dy.

### 3.9.4 - Sulfatos e Selenatos

Os sulfatos simples são solúveis em água fria; ao aquecer a solução se depositam sais hidratados. O  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se cristaliza no sistema hexagonal, a  $25^\circ\text{C}$ , enquanto os outros sulfatos são octaidratados no sistema monoclinico. A solubilidade dos sulfatos simples diminui com o aumento da temperatura. Em excesso de ácido se formam os hidrogenossulfatos. Os sulfatos normais, quando aquecidos ao ar, formam os oxissulfatos correspondentes,  $\text{R}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ .

Tabela 8 - SOLUBILIDADE DE  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Sulfato	$20^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$	Sulfato	$20^\circ\text{C}$	$40^\circ\text{C}$
La. $9\text{H}_2\text{O}$	2,21		Dy	5,07	3,34
Ce	9,43	5,70 <sup>a</sup>	Ho	8,18	4,52
Pr	12,74	7,64	Y	9,76	4,90
Nd	7,00	4,51	Er	16,00	6,53
Sm	2,67	1,99	Yb	34,78	22,9
Eu	2,56	1,93	Lu	47,27	16,93
Gd	2,89	2,19			
Tb	3,56	2,51			

<sup>a</sup> g sal anidro / 100g água

Embora os sulfatos das TR mostrem uma solubilidade mínima perto do meio da série, isto não é típico de todos os outros sais; todos os gabaritos mostram um aumento contínuo da solubilidade, uma diminuição contínua da solubilidade, o aparecimento de máximos etc. Mas em se tratando de TR, um simples elemento pode mesmo ser deslocado levemente de sua posição normal na série.

Karvinen e Ninisto<sup>[145]</sup> estudaram a estrutura cristalina de selenatos de lantânio,  $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Este selenato foi cristalizado de meio aquoso a  $0^\circ\text{C}$  e caracterizado por estudos termoanalíticos e raios-X. Uma revisão recente dos sulfatos e selenatos de lantanídeos está nas referências<sup>[146-148]</sup>. Especialmente interessante é a estrutura dos compostos  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (R = La e Ce).<sup>[149,150]</sup> Koppel cristalizou  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e apresenta dados para a solubilidade e estabilidade de sulfatos de Ce-III hidratados.<sup>[151]</sup>

Já mencionados, os sulfatos duplos podem ser classificados em três grupos: Grupo do Cério, Grupo do Tértio e Grupo do Ítrio. Os sulfatos duplos do Grupo do Cério são insolúveis, ou melhor, pouco solúveis. Os do Grupo do Ítrio são solúveis. Os do Grupo do Tértio se distribuem entre os Grupo do Cério e do Ítrio quando se cristalizam com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e a maioria das TR deste grupo segue o Grupo do Cério quando se usa  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Os sulfatos duplos têm composição variável, embora para alguns existam estudos que os caracterizam bem. É aceita a fórmula geral  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que parece ser típica. Os sulfatos duplos de TR e sódio têm cor levemente rósea, e são industrialmente usados para o armazenamento de TR e também para se obter uma separação grosseira em frações leves e pesadas.

O sulfato de cério-IV é preparado tratando o óxido de cério,  $\text{CeO}_2$ , com ácido sulfúrico, e pela adição de sulfato de amônio cristaliza-se o sal duplo.<sup>[152,153]</sup>

Haschke<sup>[154]</sup> estudou a decomposição térmica dos compostos de TR, desde a temperatura ambiente até  $900^\circ\text{C}$ , registrando as curvas correspondentes, entre eles:  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{OH})\text{SO}_4$  e  $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ .

### 3.9.5 - Nitratos

São sais solúveis. As TR do Grupo do Cério dão nitratos duplos cristalizados com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , nitratos alcalinos, nitratos de Mg, Zn, Ni, Co-II e Mn-II. Alguns são isomorfos com os correspondentes sais de bismuto, fato este usado no passado para a separação das TR por fracionamento dos nitratos duplos. De especial interesse é o nitrato de cério-IV, de cor laranja forte em solução. Pela adição de nitrato de amônio cristaliza o sal duplo  $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , que se separa por evaporação. Os cristais são pouco solúveis em  $\text{HNO}_3$ . O nitrato simples  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  pode ser extraído de  $\text{HNO}_3$  5M por éter.

Tabela 9 - SOLUBILIDADE DE ALGUNS NITRATOS DUPLOS DE MAGNÉSIO

$2\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ g/100g	
sol. saturada em $\text{HNO}_3$ concentrado	
TR	$16^\circ\text{C}$
La	6,38
Ce	5,85
Pr	7,70
Nd	9,77
Sm	24,55
Gd	35,23

Os nitratos simples,  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , do Grupo do Cério, são cristalinos, enquanto os do Grupo do Ítrio não se cristalizam facilmente. Todos são delíquescentes, solúveis em água e etanol, mas pouco solúveis em ácido nítrico. Por aquecimento formam os nitratos básicos, insolúveis em água. Os nitratos duplos do Grupo do Cério se formam facilmente e são úteis para a separação dos membros deste grupo, técnica usada no passado.

Compostos sólidos contendo nitrato covalente, iônico ou ambos têm sido caracterizados para todas as TR, exceto Pm, no estado trivalente, e para cério tetravalente. Certos aspectos importantes da química dos nitratos das TR trivalentes foram cobertos em revisões de 1964 a 1971 por Addison e colaboradores,<sup>[155-158]</sup> e trabalhos anteriores foram sumarizados por Trombe.<sup>[159]</sup>

A existência de trinitratos de TR hexa-, penta- e tetraidratados é bem conhecida.<sup>[160-170]</sup> Estes compostos são obtidos por cristalização em ácido nítrico sob condições controladas. Os tetraidratados, metaestáveis, das TR mais pesadas, Eu a Lu, por exemplo<sup>[161]</sup>, cristalizam de  $\text{HNO}_3$  6M sob ácido sulfúrico em dessecador, enquanto é necessário controle mais rigoroso para se isolar os pentaidratados de La e Sm.<sup>[165]</sup> Desidratação dos hexaidratados com  $\text{P}_2\text{O}_5$  pode ser empregado para a preparação dos tetraidratados,<sup>[167]</sup> por exemplo, para La, Ce e Nd. O sistema  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi estudado com detalhes para La,<sup>[164]</sup> Pr,<sup>[171]</sup> Sm<sup>[163]</sup> e Eu<sup>[170]</sup> e construído um diagrama de solubilidade para este sistema. De acordo com estes estudos é possível isolar os triidratos de La, Pr e Eu e os monoidratados de La, Pr e Eu, além dos bem conhecidos hidratos superiores (6, 5 e 4  $\text{H}_2\text{O}$ ). Conhece-se o diagrama de solubilidade do sistema  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[170]</sup> As fases sólidas em equilíbrio com  $\text{HNO}_3$  concentrado aparentemente são de nitratos anidros.

A decomposição térmica dos hexaidratados dos primeiros lantanídeos (La, Pr e Nd) é bem conhecida<sup>[160,164]</sup> e forma os trinitratos anidros, os quais se decompõem em altas temperaturas, formando os oxinitratos  $\text{RO}(\text{NO}_3)$ . Wendlant e Bear<sup>[161]</sup> relatam que não se observa nitrato anidro durante a decomposição térmica ao ar dos tetraidratados de Eu-Lu, a mudança no comportamento devendo ser uma consequência da diminuição da basicidade com o aumento do número atômico. Mostrou-se depois, contudo, que a decomposição térmica do  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fornece  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a  $260^\circ\text{C}$ , e este composto se decompõe formando  $\text{EuO}(\text{NO}_3)$  ao redor de  $400^\circ\text{C}$ .<sup>[170]</sup>

Embora pareça que os compostos anidros  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  possam ser obtidos por controle da decomposição térmica dos hidratos apropriados, rotas mais convenientes para a sua obtenção envolvem reações entre  $\text{N}_2\text{O}_4$  e o óxido ou o lantanídeo metálico. Pormenores para a obtenção dos trinitratos de La, Pr, Nd, Sm e Gd, por reação entre  $\text{N}_2\text{O}_4$  e os sesquióxidos a  $150^\circ\text{C}$ , e publicações mais recentes<sup>[171-173]</sup> indicam que essa rota tem sido empregada para a preparação, com êxito, dos nitratos análogos de Dy, Er, Eu, Ho, Tb e Yb. Alternativamente<sup>[174,175]</sup> demonstrou-se que os óxidos das TR reagem bem com  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissolvido em nitrometano.

A decomposição térmica de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fornece somente  $\text{CeO}_2$ , mas tudo indica<sup>[176,177]</sup> que o trinitrato anidro de cério pode ser obtido pelo aquecimento do hexaidrato em temperaturas moderadas, sob  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Os espectros no infravermelho dos trinitratos anidros mostraram<sup>[178]</sup> que o nitrato é covalentemente ligado às TR.

Os nitratos anidros são termicamente instáveis em altas temperaturas. Na decomposição térmica de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ <sup>[179]</sup> mostrou-se que enquanto se forma  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ao ar, em temperatura próxima de 300°C, a decomposição em vapor d'água leva inicialmente ao hidroxicomposto  $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ .

Nitrato-complexos são formados pelas TR trivalentes e Ce (IV). É bem conhecido o complexo  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (simetria monoclínica), no qual o  $\text{Ce}^{4+}$  é coordenado por seis nitratos bidentados. Também é conhecido o complexo  $\text{Mg}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[180]</sup>

Os nitratos de TR trivalentes e Ce-IV formam um número colossal de complexos com vários ligantes doadores com O e N. São exemplos desta classe, os complexos cujo ligante (L) é 1,2-propanodiamina -  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}_2$ , do tipo  $\text{M}(\text{NO}_3)_4/(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{R}(\text{NO}_3)_2\text{L}_3/\text{NO}_3$  e  $\text{RL}_4(\text{NO}_3)_3$ <sup>[181]</sup> e com etileno-diamina -  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  do tipo  $\text{R}(\text{NO}_3)_4/(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{R}(\text{NO}_3)_2\text{L}_3/\text{NO}_3$ ,  $\text{RL}_4/(\text{NO}_3)_3$ <sup>[172]</sup>, bem como com 2,2'-dipiridila<sup>[182,183]</sup> e com 1,10-fenantrolina.<sup>[173,184]</sup>

Como indicado por Moeller e colaboradores,<sup>[172,173,181,185]</sup> a preparação dos complexos de trinitratos anidros de TR com ligantes N-doadores é feita mais convenientemente em meios solventes não-aquosos de baixa polaridade, uma vez que os ligantes fracamente básicos não precisam competir para o sítio de coordenação com a forte molécula polar da água, evitando-se assim a precipitação dos óxidos hidrosos pela presença de ligantes fortemente básicos.

Os nitratos das TR são obtidos pela dissolução dos óxidos, hidróxidos ou carbonatos com ácido nítrico. São muito solúveis em água e cristalizam, geralmente, como hexaidratos. Dados sobre a solubilidade dos nitratos de TR em solventes orgânicos são incompletos e confusos. Os nitratos anidros são solúveis em éter, etanol, dioxano, ésteres e aminas.<sup>[186]</sup> Os nitratos duplos formados com os cátions uni e divalentes são menos solúveis que os nitratos simples, tendo sido extensivamente usados para a separação via cristalização fracionada, hoje abandonada. Particularmente úteis nesse sentido são os  $\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $2\text{R}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

De importância prática, o nitrato cérico é obtido pela dissolução de  $\text{CeO}_2$  com  $\text{HNO}_3$  8-16M, a quente, ou por oxidação anódica do nitrato de Ce-III. A diluição do nitrato de Ce-IV resulta em hidrólise e precipitação do nitrato cérico básico. Com nitrato de amônio se forma o sal duplo, pouco solúvel,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Este sal é suficientemente estável para ser usado como padrão oxidimétrico, recomendado para este uso já em 1936,<sup>[187]</sup> que tem encontrado considerável aplicação.

### 3.9.6 - Bromatos

Os bromatos das TR trivalentes são muito solúveis, como se pode observar por alguns valores a seguir.

Tabela 10 - SOLUBILIDADE DE  $\text{R}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - g/100g  $\text{H}_2\text{O}$

TR	25°C	35°C
La	462,1	1061,5
Pr	196,1	278,5
Nd	151,3	205,8
Sm	117,3	157,2
Gd	110,5	144,5
Tb	133,2	172,9

### 3.9.7 - Fosfatos

São sais pouco solúveis, gelatinosos, precipitados pela adição de fosfatos alcalinos ou ácido fosfórico às soluções de TR. A precipitação não é seletiva.

O fosfato cérico  $\text{Ce}_2\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  é obtido pela adição de fosfato trissódico às soluções ácidas de Ce-IV; o precipitado é amarelo. O cério pode, assim, ser separado das outras TR trivalentes cujos fosfatos são relativamente solúveis em meio ácido.

Uma série de fosfatos de urânio e terras-raras é descrita por Verschoor e colaboradores.<sup>[188]</sup> O hidrogenofosfato de urânio tetraidratado troca completamente o cátion  $\text{H}^+$  pelos lantanídeos, em solução aquosa, formando uma família de sólidos lamelares hidratados de composição aproximada  $\text{R}_{1/3}\text{UO}_2\text{PO}_4$ , onde R é La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy e Yb. Todos os sólidos exibem espectro de absorção na região visível característicos dos íons  $\text{UO}_2^{++}$  e  $\text{R}^{+3}$ . Com exceção dos compostos de Ce, Pr e Nd, que emitem fracamente, os outros fosfatos de urânio e terras-raras emitem intensamente em 295°K, com luz azul da excitação ou UV próximo.

### 3.9.8 - Percloratos

Os percloratos de TR são solúveis. De especial interesse é o perclorato de Ce-IV,  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$ , pouco estável devido à oxidação da própria água pelos íons  $\text{Ce}^{4+}$  na ausência de agentes estabilizadores; não pode ser preparado pela oxidação do perclorato de Ce-III com  $\text{HClO}_4$  concentrado a quente. Sua obtenção pode ser feita por oxidação anódica. A redução fotoquímica de  $\text{Ce}^{4+}$  em  $\text{HClO}_4$  pela água, com liberação de oxigênio, já foi estudada. Os percloratos não absorvem na região ultravioleta, o que tem interesse analítico.

Iguchi e colaboradores<sup>[189]</sup> prepararam o perclorato de lantânio, caracterizado como  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  por dissolução do óxido com  $\text{HClO}_4$  e evaporação sob  $\text{P}_2\text{O}_5$  a vácuo e estudaram as fases de transição por calorimetria.

### 3.9.9 - Pirofosfatos

Os precipitados de pirofosfatos de Ce-IV e tório são volumosos. Apenas o pirofosfato de cério é solúvel em HCl (diferença do Th), provavelmente pela redução do Ce-IV a Ce-III. As TR trivalentes não precipitam com ácido pirofosfórico. O mesmo ocorre com os hipofosfitos, apenas o Th é precipitado de soluções clorídricas.

Kizilyalli<sup>[190]</sup> descreve a precipitação do hidrogenopirofosfato de gadolínio e sua caracterização por difração de raios-X. O composto foi obtido pela reação de pirofosfato de sódio sobre solução ácida de cloreto de gadolínio, mantendo-se o pH entre 1 e 2, não sendo conveniente trabalhar em pH mais alto, como, por exemplo, 4-6, quando pode começar a precipitação do hidróxido de gadolínio.

### 3.9.10 - Iodatos

Ghosh e Nag<sup>[191]</sup> estudaram os iodatos de TR por meio das técnicas TGA, DTA e DSC, dada a importância desses compostos no estado sólido. Grande estímulo veio do fato de se saber que os ácidos alfa-iódicos e alguns de seus sais mostram propriedades piezoelétricas e piroelétricas.<sup>[192]</sup>

### 3.9.11 - Aluminatos

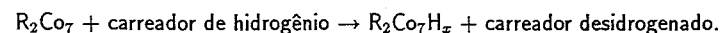
Kaufherr e colaboradores<sup>[193]</sup> descrevem a preparação de aluminato de Ce-III em temperaturas mais baixas do que as relatadas anteriormente, pelo método do ácido cítrico, a vácuo. Acompanhou-se a reação por meio das técnicas de infravermelho, raios-X, ressonância eletrônica de spin e medidas magnéticas. O trabalho mostra interesse em se conhecer melhor as pirovskitas, em vista ao seu uso em catalisadores. Entre as propriedades interessantes está a confirmação de que o aluminato de cério-III é paramagnético.

### 3.9.12 - Hexacianoferratos

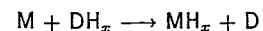
Muito trabalho tem sido feito para elucidar as propriedades estruturais de muitos ferricianetos e ferrocianetos de TR.<sup>[194-197]</sup> De particular interesse são os ferrocianatos duplos da série das TR, dada sua possível membrana semipermeável<sup>[198]</sup> e propriedades de troca iônica.<sup>[199]</sup> Mullica e colaboradores<sup>[200]</sup> descrevem a síntese do ferrocianeto duplo de potássio e praseodímio, cristais verdes, e apresentam dados de difração de raios-X. Em outro trabalho comenta-se sobre a estrutura isomorfa de  $\text{LaKFe(CN)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[201]</sup>

### 3.9.13 - Hidretos

Os hidretos das TR são interessantes como armazenadores de hidrogênio. As ligas do tipo  $\text{R}_2\text{Co}_7$ , onde R = TR, também podem ser hidrogenadas com hidrogênio gasoso e representam um importante depósito de hidrogênio. Imamura e colaboradores<sup>[202]</sup> apresentaram uma alternativa para a transferência de hidrogênio usando-se um carreador de hidrogênio orgânico, como por exemplo, o metanol, etanol ou 2-propanol, segundo a reação:



Esta reação é termodinamicamente favorável, e o hidrogênio absorvido pode ser recuperado e novamente reabsorvido, num sistema cíclico. Observou-se que  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  reagem com os carreadores a 300-400°K para formar o hidreto somente quando eles foram ativados por um tratamento sucessivo, com dialoetano (1,2-dibrometano ou 1,2-diiodoetano) e álcali aquoso. Já se conhecem também as propriedades do  $\text{LaNi}_5$  como absorvedor de hidrogênio. Neste caso, o composto orgânico, do tipo álcool, é o doador, e o metal é o receptor:



onde M é o metal.

Os compostos intermetálicos  $\text{Pr}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  são produzidos comercialmente no Japão. Usando-se metanol, etanol e 2-propanol a deidrogenação com  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  leva aos produtos  $\text{CO}_2$ , acetaldeído e acetona, respectivamente.

Yoshihara e McLellan<sup>[203]</sup> estudaram o comportamento e as propriedades termodinâmicas da liga Pd-Ce contendo até 12% Ce, com vistas à formação de soluções sólidas Pd-Ce-Hidrogênio. Estudaram<sup>[204]</sup> ainda a mesma liga, por meio de técnica eletrolítica, para medir a difusibilidade do hidrogênio no intervalo de temperatura 280-330°K.

### 3.9.14 - Cromatos

Os cromatos de terras-raras têm importância na tecnologia de fracionamento. São descritos os cromatos simples e os cromatos duplos com os cátions dos metais alcalinos e amônio. Os cromatos duplos, de fórmula geral  $\text{KR}(\text{CrO}_4)_2$ , onde R é Pr, Nd e Sm foram obtidos anteriormente como pós<sup>[205,206]</sup> e, de acordo com estudos de raios-X, sua estrutura está relacionada com a do  $\text{PbCrO}_4$ , do tipo crocoita.<sup>[207]</sup> Estes compostos têm eficiente luminescência, semelhante à dos compostos  $\text{KR}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[208-210]</sup> Bueno e colaboradores<sup>[211]</sup> descrevem a síntese desses cromatos duplos e apresentam dados obtidos por difração de raios-X.

### 3.9.15 - Molibdatos

Os molibdatos de terras-raras apresentam considerável interesse, dado seu uso em materiais para laser. Os molibdatos duplos do tipo  $\text{NaR}(\text{MoO}_4)_2$  cristalizam em diferentes estruturas.<sup>[212]</sup> Destes, os molibdatos de La, Ce, Pr e Nd são isotípicos e formam uma classe separada.<sup>[212]</sup>

Ramakrishnan e Aruldas<sup>[213]</sup> caracterizaram os molibdatos duplos  $\text{NaR}(\text{MoO}_4)_2$  por infravermelho.

Os molibdatos de TR podem ser preparados por reações no estado sólido tratando-se quantidades estequiométricas de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{R}_2\text{O}_3$  de 600°C a 1000°C.

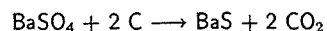
### 3.9.16 - Tungstatos

Saito e Shibukawa<sup>[215]</sup> estudaram as constantes de estabilidade para os heteropolítungstatos de Eu-III e Th-IV, usando o heteropoliânion  $P_2W_{18}O_{62}$ , por meio de extração com solventes. Os resultados indicaram que se formam complexos 1:1 com o  $Eu^{3+}$ , e 1:2 com  $Th^{4+}$ . A constante de estabilidade para európio é (log) 6,71 em pH 5 e força iônica 0,7M em NaCl.

Muito interessante é o fato apontado por Myasoedov<sup>[216]</sup> que descreve a estabilização incomum da tetravalência de Pr e Tb em soluções aquosas por complexação com o ânion fosfotungstato  $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$

### 3.9.17 - Fósforos

Os compostos de TR classificados como "fósforos" compreendem uma classe de produtos de importante e crescente aplicação. O primeiro material luminescente registrado foi descoberto por acaso: era a chamada Pedra de Bologna. Em 1603, Vincenzo Cascariolo<sup>[217]</sup> encontrou uma rocha perto de Bologna, enquanto procurava a pedra filosofal. Como era hábito na época, pulverizou a rocha, misturou com carvão e aqueceu. O produto absorvia luz durante o dia e emitia radiação azul durante a noite. Hoje, a interpretação correta desse achado é a redução da barita a sulfeto de bário:



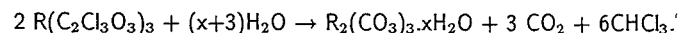
Observe-se que sulfeto de bário não tratado não é luminescente. Este tipo de material hoje é classificado como "fósforo". É um material sólido que pode converter várias formas de energia em radiação visível ou próxima do visível. Luminescência é o termo genérico para esse tipo de conversão. Nessa classe estão os compostos com base em oxissulfeto de ítrio ou outras terras-raras. Hoje são importantes os fósforos tipo  $YVO_4:Eu$  usados em receptores coloridos de TV (em 1964).<sup>[218]</sup> Na verdade, esse composto já havia sido descrito em 1933.<sup>[219]</sup> O uso desse fósforo, com emissão vermelha, em cinescópios a cor, depois em TV colorida, estimulou o renascimento do interesse num ramo da química que já havia sido quase esquecido. Os estudos se reiniciaram no mundo todo, os pesquisadores usando Eu e outras TR como La e Y. Um produto que logo despontou na renascença tecnologia foi o sulfeto de ítrio ativado por európio.<sup>[220]</sup> Um dos primeiros procedimentos de obtenção era a reação do óxido com  $H_2S$  em altas temperaturas.<sup>[221]</sup> Em 1964, Royce<sup>[222]</sup> fez a síntese do  $Y_2S_3:Eu$  aquecendo um oxalato obtido por co-precipitação de ítrio com 3% de Eu, numa corrente de  $H_2S$  a 1100°C. O produto teve enorme sucesso. Demonstrou-se depois que ele era um oxissulfeto, mais corretamente:  $Y_2O_2S:Eu$ . O processo de obtenção em larga escala foi mudado, usando-se reação em fase sólida dos óxidos de ítrio e európio, enxofre, carbonato de sódio e vários aditivos.<sup>[222]</sup> Esse foi o primeiro membro de uma família que depois se desenvolveu usando outras TR. Estes fósforos têm hoje várias outras aplicações, como em *display*, cintilação de raios-X e lâmpadas fluorescentes.

Na China, cuja atividade na tecnologia das TR tem sido intensa nos últimos anos, fez-se a síntese de vários tipos de fósforos para tubo catódico, TV colorida, luz fluorescente e raios-X (telas). Conseguiu-se um processo simplificado para a preparação do "fósforo"  $BaFCl:Eu$ ,<sup>[223]</sup> um fósforo de tamanho de partícula controlável. O fator de velocidade deste fósforo é cinco vezes mais rápido que o convencional  $CaWO_4$ . O fósforo branco  $LaOBr:Tb$  para telas de projeção de TV foi preparado por

um método melhorado, usando-se brometo de amônio. Este fósforo emite um espectro estreito na cor branca. Tubos de projeção preparados com este fósforo têm intensidade de emissão mais forte que o fósforo  $(YGd)_2O_2S:Tb$ .

### 3.9.18 - Carbonatos

Embora existam os verdadeiros carbonatos, muitos são sais básicos. Os carbonatos normais são melhor obtidos pela hidrólise dos cloroacetatos:



Um carbonato bem caracterizado é o  $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ , cuja estrutura é algo complexa, apresentando o La número de coordenação 10, e o ânion carbonato pode atuar como ligante uni e bidentado nesta estrutura.

A química dos carbonatos na tecnologia das TR é importante, tanto para precipitar como para solubilizar os lantanídeos. 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 TR, e acerto do pH a 5 - 6, produz um precipitado gelatinoso de carbonato de TR. Com o envelhecimento o sal se torna cristalino. A composição corresponde ao carbonato normal  $R_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ . A precipitação com carbonato de sódio também leva ao carbonato normal, mas uma vez que o pH é mais alto, algum carbonato básico pode se formar. Por fervura da suspensão dos carbonatos de TR resulta a hidrólise com eliminação de  $CO_2$ , e a composição se aproxima de  $R(OH)CO_3$ .<sup>[224,225]</sup> O uso de excesso de carbonato ou precipitação pela adição da solução de TR ao carbonato de sódio (ou outro carbonato alcalino) resulta na formação de carbonatos duplos,<sup>[226]</sup> como por exemplo,  $2 La_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 \cdot 20H_2O$ ,  $La_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 \cdot 12H_2O$  e  $La_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$ , sendo que muitos destes compostos ainda não foram bem caracterizados. Tanto os carbonatos simples como os carbonatos duplos têm considerável grau de solubilidade em carbonato de potássio, provavelmente devido à formação de complexos.

Yamaguchi e colaboradores<sup>[227]</sup> prepararam um carbonato amorfo de lantânio pela hidrólise do isopropóxido de lantânio e usando hidróxido de amônio. O monoxicarbonato  $La_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$  cristaliza quando aquele material amorfo é lavado com água. A decomposição do monoxicarbonato anidro,  $(LaO)_2CO_3$ , se observa entre 440 a 540°C, e a passagem ao óxido  $La_2O_3$  se dá entre 750 a 870°C. Várias pesquisas<sup>[228-241]</sup> tratam da síntese dos carbonatos de TR, do tipo lantanita  $R_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$  (R = La e Ce) e tipo tangerita,  $R_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$  (R = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er e Y, n 2 a 3). Um bom procedimento para a preparação dos carbonatos de TR é pela hidrólise dos correspondentes tricloroacetatos. A seguir, principais fatores que influenciam a preparação:

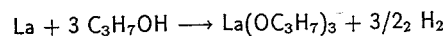
- natureza do precipitante;
- temperatura e pressão;

c) concentração do cátion e do precipitante e

d) período de envelhecimento.

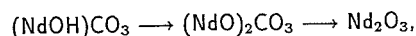
Nagashima e colaboradores<sup>[242]</sup> mostraram que os monoxicarbonatos do tipo  $R_2O(CO_3)_2 \cdot nH_2O$  (R = La, Ce, Nd e Sm e n = 1 e 2) são preparados a partir dos precipitados obtidos pelo tratamento dos cloretos de TR com carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio e uréia, por envelhecimento a 90°C durante uma semana. O carbonato amorfo de lantânio oriundo da hidrólise do isopropóxido de lantânio e lavado com hidróxido de amônio cristaliza facilmente.

A preparação dos triisopropóxidos de lantânio pode ser feita pelo método de Mazdiyasi e Brown,<sup>[243]</sup> reagindo La metálico puro com excesso de 2-propanol na presença de pequena quantidade de cloreto de Hg-II e iodeto de Hg-II como catalisador:



Após filtração, uma solução alcoólica contendo 10% em massa do alcóxido foi refluxada durante três horas na mesma temperatura e então hidrolisada pela adição rápida de hidróxido de amônio a 20°C. O produto da hidrólise foi separado por filtração e secado a 80°C sob pressão reduzida. O precipitado foi lavado 15 vezes com água quente (90 - 100°C) e secado.

Hinode e colaboradores<sup>[244]</sup> apresentaram os resultados dos estudos de decomposição de  $(NdOH)CO_3$  e  $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ , acompanhados dos estudos de microscopia eletrônica de alta resolução, análises termogravimétricas e por difração de raios-X em alta temperatura. O carbonato de neodímio octaidratado foi preparado por dissolução do óxido  $Nd_2O_3$  em pequeno excesso de ácido tricloroacético e subsequente decomposição por aquecimento.<sup>[245,246]</sup> Os autores demonstraram a seqüência:

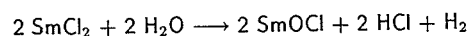
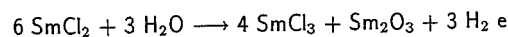


em temperaturas de 410 e 636°C, respectivamente.

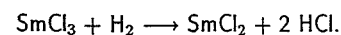
### 3.10 - Sais no Estado II

#### 3.10.1 - Samário-II

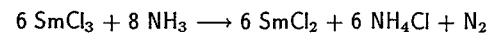
Os sais de  $Sm^{2+}$  podem ser obtidos por redução dos trihaletos anidros com  $H_2$ ,  $NH_3$  (gerador de hidrogênio), ou Al em alta temperatura. Pode-se fazer a decomposição térmica dos triiodetos. Pode-se ainda fazer a redução eletrolítica de  $Sm^{3+}$  em meio sulfúrico, obtendo-se o  $SmSO_4$  na forma de precipitado, mas não em meio aquoso, pois ele se decompõe:



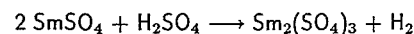
Na prática, o  $SmCl_3$  é desidratado com HCl anidro a 90°C, subindo-se a temperatura, em passos para 130 e 250°C. Usa-se depois  $H_2$  seco para remover excesso de HCl e, finalmente, subindo-se a temperatura para 740°C (ponto de fusão de  $SmCl_2$ ), a redução se faz:



O dicloreto tem cor vermelho-castanho profundo. A redução com amônia:



Interessante observar que os sais como cromato, sulfato e fosfato de  $Sm^{2+}$  são insolúveis em água. O sulfato é laranja brilhante, solúvel em ácidos diluídos:

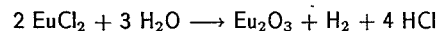
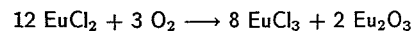


O potencial formal de redução do par Sm-II/Sm-III é 0,8V.

#### 3.10.2 - Európio-II

O dicloreto é obtido por redução de  $EuCl_3$  com  $H_2$  a 450°C. Pode-se preparar o  $EuI_2$  aquecendo-se o iodeto hidratado com  $NH_4I$  em corrente de HI e  $H_2$ . O sulfeto  $EuS$ , de interesse para fósforos, tem cor castanho-violeta e pode ser obtido tratando-se  $EuSO_4$  com  $H_2S$  a quente.  $EuS$  é insolúvel em água e solúvel em ácidos.

A redução Eu-III a Eu-II pode ser facilmente conseguida com Mg, Al e Fe. Contudo, os agentes  $SnCl_2$ ,  $FeSO_4$ , ácido hipofosforoso, sulfato de hidrazina e hidroxilamina não o reduzem. A redução por meio do redutor de Jones (Zn ou Zn-amalgamado) é muito conveniente. O potencial formal do par Eu-II/Eu-III é + 0,43V a 25°C. O cloreto de Eu-II se oxida facilmente ao ar ou em água:

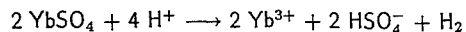


O carbonato de Eu-II obtido pelo tratamento de  $EuCl_2$  com  $Na_2CO_3$  é um sólido amarelo; tratado este carbonato com ácido perclórico obtem-se  $Eu(ClO_4)_2$  de cor preta, moderadamente insolúvel em água.

Pequenas quantidades de  $Eu^{2+}$  podem ser coletadas por co-precipitação com  $BaSO_4$ . Havendo  $Yb^{2+}$ , este acompanha o  $Eu^{2+}$  no  $BaSO_4$ .

### 3.10.3 - Itérbio-II

Tudo o que foi dito para Eu-II é válido para Yb-II. O sulfato  $\text{YbSO}_4$  é amarelo-esverdeado. A redução de Yb-III a Yb-II pode ser feita eletroliticamente, mas quando se interrompe a corrente, imediatamente ocorre a reoxidação:



Soluções aquosas de  $\text{YbCl}_2$  são verdes.

Uma boa revisão sobre a química dos haletos das TR no estado divalente, suas propriedades e métodos de preparação foi feita por Eick.<sup>[247]</sup>

### 3.11 - Hidróxidos

Os hidróxidos das TR são insolúveis no excesso de precipitante. O hidróxido  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  é muito redutor, passando a  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , de cor violeta, ao ar, e finalmente ao hidróxido cérico, de cor amarela. Dissolvido com  $\text{HNO}_3$  produz nitrato de Ce-IV, mas dissolvido com HCl libera cloro elementar e forma o cloreto de Ce-III. Os hidróxidos podem ser precipitados por  $\text{NH}_4\text{OH}$  na presença de sais de  $\text{NH}_4^+$ . Especialmente para aqueles hidróxidos fortes a precipitação só é completa pelo uso de grande excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a frio.

Os trihidróxidos são bases fortes, cuja força decresce com o Z. O hidróxido  $\text{Y}(\text{OH})_3$  é anômalo, no sentido de que ocupa uma posição tal que não é tão forte quanto ao hidróxido de lantânio.

Os hidróxidos de TR se formam como precipitados gelatinosos pela adição de hidróxido de amônio ou hidróxidos alcalinos. Pela secagem a  $110^\circ\text{C}$  os precipitados têm a composição aproximada  $\text{R}(\text{OH})_3$ . Entre  $200$  e  $300^\circ\text{C}$  se formam os óxidos hidratados  $\text{RO}(\text{OH})$ , os quais originam os óxidos acima de  $300$ - $400^\circ\text{C}$ .<sup>[248]</sup> Os hidróxidos das TR mostram marcada solubilidade em  $\text{NaOH}$  7M, por exemplo, 0,137g de  $\text{La}(\text{OH})_3$  e 3,6g de  $\text{Y}(\text{OH})_3$  por litro. Se isso é evidência do caráter anfotérico ou é um fenômeno coloidal, é pouco conhecido. O comportamento do hidróxido de Ce-III é diferente, no sentido de que absorve oxigênio atmosférico com a formação de óxido cérico hidratado. Oxidação completa é alcançada com secagem a  $110^\circ\text{C}$ . O processo é comercialmente usado para a separação Ce/TR. O precipitado seco é lixiviado com HCl ou  $\text{HNO}_3$  até pH 3-4; as terras trivalentes se dissolvem deixando o óxido cérico hidratado, o qual contém de 0,5 a 2% de outras TR.

Suzuki e colaboradores<sup>[249]</sup> determinaram os pH's de precipitação dos hidróxidos das quatorze terras-raras. O íon hidroxila foi obtido por eletrólise de solução aquosa de  $\text{KNO}_3$ . Os pH's de precipitação variam de 7,47, para La, a 5,74, para Lu.

Tabela 11 - pH's DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE TR a  $25^\circ\text{C}$

Elemento	Nitrato [249]	Nitrato [250]	Sulfato [250]	Perclorato (a $20^\circ\text{C}$ ) [251]
La	7,47	7,82	7,41	8,68
Ce	7,10	7,60	7,35	-
Pr	6,96	7,35	7,17	8,02
Nd	6,78	7,31	6,95	7,90
Sm	6,65	6,92	6,70	7,54
Eu	6,61	6,82	6,68	-
Gd	6,58	6,83	6,75	7,86
Tb	6,47	-	-	-
Dy	6,24	-	-	-
Ho	6,20	-	-	-
Er	6,14	6,76	6,50	-
Tm	5,98	6,40	6,21	-
Yb	5,87	6,30	6,18	-
Lu	5,74	6,30	6,18	-

Apesar de muito estudada e aplicada, a formação dos hidróxidos de TR ainda desperta interesse. Kragten e Weever procuraram identificar espécies complexas de hidróxidos de terras-raras em meio perclorato.<sup>[252]</sup> Os autores determinaram as constantes de estabilidade para as espécies lantanídeo-hidróxido (mononucleares), i.e., demonstraram que não se formam as espécies polinucleares. Comparado com a precipitação por carbonato, tanto lantânio como as demais TR têm grande afinidade para este íon, sendo que a tendência de precipitação dos carbonatos é mais forte do que a precipitação do próprio hidróxido.

### 3.12 - Óxidos

Os óxidos das TR são obtidos por calcinação dos oxalatos, nitratos, hidróxidos e sulfatos acima de  $800^\circ\text{C}$ . Praseodímio e térbio dão óxidos de composição compreendida entre dióxido e sesquióxido, e quando reduzidos com hidrogênio acima de  $800^\circ\text{C}$  (Pr) e  $500^\circ\text{C}$  (Tb) produzem os sesquióxidos  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

No caso do cério o óxido obtido é  $\text{CeO}_2$ , de cor amarelo pálido. Quando obtido pela calcinação do sulfato básico ao ar, acima de  $1000^\circ\text{C}$ , apresenta-se esbranquiçado.

O óxido de lantânio,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , branco, absorve com facilidade  $\text{CO}_2$ .

O sesquióxido de praseodímio,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , amarelo-esverdeado, passa a óxidos intermediários entre  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e  $\text{PrO}_2$ , quando aquecido ao ar. Pela calcinação do oxalato ao ar forma-se  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , marron escuro. O dióxido  $\text{PrO}_2$  puro é preto, mas obtido por oxidação anódica de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  fundido em  $\text{KOH.H}_2\text{O}$ , ou então por decomposição térmica do nitrato a  $400^\circ\text{C}$ .



O óxido  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  é pálido lilás, com nuance azul quando puro, mas traços de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  o torna castanho. Absorve  $\text{CO}_2$  do ar e se transforma em carbonato róseo pálido.

O óxido  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  é branco-amarelado.

O óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é róseo pálido.

O óxido  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  é branco quando obtido por calcinação do oxalato e tratado com  $\text{H}_2$  quente. Aquecido ao ar se transforma em  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , castanho escuro.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é branco e  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  é branco-amarelado.  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  é amarelo pálido enquanto o  $\text{Er}_2\text{O}_3$  é róseo.  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  é branco esverdeado pálido. Os óxidos  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  são brancos.

Os óxidos básicos mais fortes deslocam  $\text{NH}_3$  dos sais de amônio e absorvem  $\text{CO}_2$  do ar.

O óxido preto de praseodímio, obtido por calcinação ao ar, de estequiometria  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , pode ser considerado como  $\text{Pr}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Admite-se que por aquecimento do sesquióxido,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , em atmosfera de oxigênio sob pressão ou  $\text{NaClO}_3$  obtém-se um óxido preto,  $\text{PrO}_2$  ( $\text{Pr}^{4+}$ ), com estrutura do tipo fluorita, como é o caso do óxido bem conhecido  $\text{CeO}_2$ . Por tratamento com ácidos não oxidantes libera-se oxigênio desses óxidos. São oxidantes:  $\text{PrO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ , com  $\text{HI}$  libera  $\text{I}_2$ , oxidam  $\text{Mn-III}$  a  $\text{Mn-IV}$ ,  $\text{Ce-III}$  a  $\text{Ce-IV}$ ,  $\text{Sn-II}$  a  $\text{Sn-IV}$  e  $\text{Fe-II}$  a  $\text{Fe-III}$ .

O óxido escuro  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , obtido por calcinação do  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ao ar, pode ser considerado como  $2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$ . Este óxido a  $800^\circ\text{C}$  é instável, e forma  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  em atmosfera de nitrogênio; é facilmente reduzido com  $\text{H}_2$  a quente.

O dióxido de cério,  $\text{CeO}_2$ , é pó amorfo, obtido pela calcinação de nitrato, sulfato, hidróxido ou oxalato de cério. O dióxido é branco quando muito puro, mas geralmente fica amarelo ou amarelo escuro, especialmente quando aquecido e devido aos traços de  $\text{Pr}$ , e mesmo devido às formas poliformas coloridas. O dióxido cristalino é muito difícil de solubilizar com ácidos ou hidróxidos. Consegue-se sua solubilização com o uso de redutores do tipo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  ou hidroxilamina. Ácido sulfúrico concentrado e quente transforma o dióxido em  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , uma das maneiras de se obter  $\text{Ce-IV}$  em solução. Alternativamente, pode-se oxidar o  $\text{Ce-III}$  com persulfato,  $\text{PbO}_2$ , bismutato de sódio e ácido nítrico concentrado. O cloreto cérico só é conhecido em solução e é instável. O hidróxido cérico é base fraca e, portanto, os sais derivados são hidrolisados. Pode-se fazer a redução a  $\text{Ce-III}$  usando-se água oxigenada, nitritos ou ácido nitroso, sulfitos ou ácido sulfuroso, iodetos e mesmo etanol.

Kang e Eyring<sup>[253]</sup> seguiram os passos da evolução dos sistemas de géis coloidais durante a secagem, envelhecimento e cristalização em óxidos cerâmicos, por meio de microscopia eletrônica de alta resolução. Os autores apresentam dois sistemas: géis coloidais de hidróxido de cério e hidroxicarbonato de térbio.

O sistema óxido de urânio-óxido de lantanídeo (incluídos também  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) tem sido estudado extensivamente, com particular interesse na formação de fases não-estequiométricas, um aspecto de grande interesse quando se usa  $\text{UO}_2$  como combustível nuclear para elevada taxa de

queima (*burn-up*), e em relação à estabilização do óxido de urânio para diminuir sua volatilidade em atmosferas oxidantes. Estudos têm mostrado que as TR de fissão entram na rede do óxido, de modo que o óxido de urânio irradiado não fica mais oxidado com a queima (*burn-up*). Os primeiros estudos neste sentido começaram em 1950. Uma das conclusões é que o óxido de urânio tem sua volatilidade marcadamente reprimida pela adição de ítrio ou óxidos de lantanídeos. São conhecidos equilíbrios de fases para os sistemas U-TR ( $\text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{Sc}$ ) e  $\text{UO}_2$ - $\text{GdO}_{1,5}$ .

### 3.13 - Compostos Orgânicos

Entre os compostos orgânicos mais simples das TR estão os carboxilatos, dos quais há boas revisões.<sup>[254-256]</sup> Os ácidos carboxílicos são frequentemente usados para a separação de TR no seu estado tripositivo de oxidação como eluentes para as colunas de resina iônicas, dos quais os ácidos alfa-hidroxicarboxílicos e alfa-amino-polycarboxílicos são mais importantes do que os ácidos mono e dicarboxílicos simples. Os compostos insolúveis em água, formados pelos ácidos dicarboxílicos, especialmente os oxalatos, têm sido usados por muitos anos para a determinação gravimétrica das TR e tório. Seu uso requer posterior calcinação dos oxalatos para a obtenção dos óxidos, de modo que sua decomposição térmica tem sido estudada com muita atenção. Por outro lado, adiciona-se a esse seu uso prático o fato de o ânion carboxilato funcionar como ligante bidentado, de modo que se pode esperar que os cátions grandes dos lantanídeos exibam alto número de coordenação nos carboxilatos, o que tem levado a intensos estudos para a determinação de suas estruturas complexas.

#### 3.13.1 - Monocarboxilatos

A maior parte da literatura descreve somente a preparação dos carboxilatos das terras-raras e sua decomposição térmica, incluindo-se aí a desidratação preliminar dos compostos quando os hidratos são os produtos primários. O método geral de preparação destes compostos consiste em dissolver o óxido, hidróxido ou carbonato (preferencialmente para o cério, pela dificuldade de se dissolver o  $\text{CeO}_2$  ou de se obter o sesquióxido  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) no ácido carboxílico (usualmente solução concentrada) e evaporar a solução até a cristalização do produto. Quando os carboxilatos são insolúveis em água, como os formiatos, e arilcarboxilatos, os compostos são precipitados. Em outros exemplos, os carboxilatos são extraídos do meio aquoso para um solvente como hidrocarbonetos (ex.: benzeno) e o solvente evaporado até a cristalização ocorrer. Benzeno tem sido usado para a recristalização de muitos carboxilatos de TR de cadeias longas. Outros métodos de preparação incluem a ação do anidrido ácido sobre o nitrato de TR (III). Uma via muito conveniente para os carboxilatos alifáticos de cadeias longas é por troca de ligante (*ligand exchange*), a qual é efetuada simplesmente aquecendo-se os acetatos, mais acessíveis, com o ácido alifático, num diluente tipo hidrocarboneto como benzeno ou então aquecido sob refluxo.<sup>[257]</sup>

#### 3.13.2 - Dicarboxilatos

Grande parte da literatura sobre dicarboxilatos de TR trata da solubilidade dos compostos em água e estudos de sua decomposição térmica, ambos aspectos de considerável importância para a química analítica dos lantanídeos. Alguns exemplos são os oxalatos simples,  $\text{R}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  de  $\text{La}$ ,<sup>[257]</sup>  $\text{Ce}$ ,<sup>[258,259,261]</sup>  $\text{Sm}$ ,<sup>[261]</sup>  $\text{Eu}$ ,<sup>[262]</sup>  $\text{Yb}$ ,<sup>[263]</sup> e os malonatos  $\text{R}_2(\text{O}_2\text{C.A.CO}_2)_3$  onde:  $\text{A} = -\text{CH}_2$ , como malonatos de  $\text{Ce}$ ,<sup>[264]</sup> e  $\text{A} = \text{CHOH}$  (hidroximalonato) de  $\text{Nd}$  e  $\text{Pr}$ .<sup>[265]</sup> e também dihidroximalonatos

de TR,<sup>[266]</sup> benzilmalonatos,<sup>[267]</sup> e fumaratos de Dy e Ho,<sup>[268]</sup> e Yb, Eu<sup>[268]</sup> succinatos de Ce<sup>[263]</sup> e Dy e de Ho<sup>[268]</sup> e Yb<sup>[269]</sup> e ainda, os tartaratos de TR<sup>[268]</sup> e La<sup>[270]</sup>.

Ácido oxálico ou oxalatos alcalinos em meio levemente ácido precipitam todas as TR, separando-as dos outros elementos, exceto Th e Sc. Têm muita importância analítica. Têm geralmente composição  $R_2Ox_3 \cdot 10H_2O$ , são insolúveis em água, sendo o oxalato de lantânio o mais relativamente solúvel do Grupo do Cério. Os oxalatos das TR do Grupo do Ítrio são levemente mais solúveis. São muito levemente solúveis em ácidos diluídos, mas a adição de um pequeno excesso de ácido oxálico compensa esse efeito de solubilização. Os oxalatos do Grupo do Ítrio são apreciavelmente solúveis em oxalato de amônio. A solubilidade dos oxalatos decahidratados em água é da ordem de  $1.10^{-6}M$ . Os oxalatos de Y e TR pesadas tendem a apresentar maior solubilidade. Já a solubilidade em HCl 1M, HNO<sub>3</sub> 1M ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pode chegar até ca. 3g/l, sendo os oxalatos das TR leves mais solúveis que os das pesadas, a 25°C. Um excesso de ácido diminui a solubilidade dos oxalatos pelos ácidos minerais.

Além dos oxalatos simples, amplamente divulgados, existem outras classes como, por exemplo, os haletooxalatos do tipo  $R(C_2O_4)_X \cdot nH_2O$ , onde X pode ser F, Cl e Br, ainda pouco estudados. Desta classe são conhecidos os compostos  $R(C_2O_4)_Cl \cdot 3H_2O$  para Pr, Nd, Sm e Eu.<sup>[271]</sup> Outra classe é do tipo oxalatos aniônicos complexos,  $MR(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ , por exemplo, para La-Lu,<sup>[272]</sup> Ce,<sup>[273,275]</sup> Pr,<sup>[275]</sup> Nd,<sup>[275-277]</sup> Sm,<sup>[275,276]</sup> Eu,<sup>[274]</sup> Gd,<sup>[279]</sup> Tb,<sup>[274,280]</sup> Lu,<sup>[274]</sup> e Y.<sup>[281,282]</sup> Outra série, de oxalatos ácidos, é do tipo  $HEr(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ , para os quais se imagina a forma  $(H_5O_2)^+ // M(C_2O_4)_2^- \cdot H_2O$ .<sup>[283]</sup> Cério também forma um pentaóxalato do tipo  $M_4Ce_2(C_2O_4)_5$ ,<sup>[273,274]</sup> sendo conhecido, por exemplo, o composto  $NH_4Y(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ .

Watanabe e colaboradores<sup>[284]</sup> estudaram a decomposição térmica dos oxalatos mistos de Pr e La por TG, DTA e EGA em atmosfera hélio-oxigênio, He e CO<sub>2</sub>. Este tipo de estudo tem importância, dada a aplicação dos óxidos de TR em refratários, aditivos importantes para aumentar a resistência ao calor e à corrosão, especialmente em materiais eletrônicos e em muitas outras aplicações. É conveniente conhecer as propriedades dos óxidos, as quais dependem muito do tipo de material de partida.

### 3.13.3 - Dicarboxilatos de cadeias longas

Sais básicos de maleatos (cis-butenodioatos) complexos do tipo  $NH_4/M(mal)_2 \cdot 3H_2O$  são conhecidos para La, Pr, Nd, Sm e Eu.<sup>[285]</sup> São conhecidos os malonatos (propanodioato e succinatos<sup>[286,287]</sup>) do tipo  $HCeR_2 \cdot xH_2O$  e os sais hidratados de metais alcalinos correspondentes.<sup>[287]</sup> São conhecidos os malatos (hidroxissuccinatos; 2-hidroxi-butenodioatos) de La,<sup>[287]</sup> e Y,<sup>[288]</sup> e tartaratos (2,3-diidroxi-butenodioatos) de La,<sup>[289]</sup> e Ce,<sup>[290]</sup> e clorotartaratos do tipo  $MRCI \cdot xH_2O$  de La,<sup>[291]</sup> Ce,<sup>[291]</sup> Pr-Sm,<sup>[292]</sup> Ho e Er,<sup>[292]</sup> e Y.<sup>[291]</sup> Tartaratos ácidos do tipo  $HMR_2 \cdot H_2O$  de La<sup>[293,294]</sup> e Ce<sup>[295,296]</sup> e sais dos metais alcalinos derivados destes compostos foram isolados.<sup>[297]</sup>

### 3.13.4 - Policarboxilatos

#### Citratos

Os citratos (2-hidroxi-propano-1,2,3-tricarboxilatos) e os tri, tetra e pentaacetatos derivados das bases nitrogenadas têm recebido grande atenção por causa de sua aplicação em extração por solventes e como eluentes em troca iônica na separação cromatográfica das TR. Alguns desses poli-carboxilatos de TR têm sido preparados por via troca iônica. Os tricarbilatos (propano-1,2,3-tricarboxilatos) de TR têm sido comparados com os correspondentes oxalatos pelo possível uso para a determinação gravimétrica dos lantanídeos, num comportamento parecido com os oxalatos.<sup>[298]</sup> São descritos citratos hidratados do tipo  $La(cit) \cdot 3H_2O$ <sup>[299]</sup> e  $Ce(cit) \cdot xH_2O$ <sup>[300]</sup> para os quais é sugerido que uma molécula de água é coordenada ao metal, como, por exemplo,  $/La(cit)(H_2O)/ \cdot 2H_2O$ . São conhecidos ainda os citratos complexos do tipo  $K_3R(cit)_2 \cdot 3H_2O$ , para R = La-Sm,<sup>[301,302]</sup> Gd e Dy,<sup>[303]</sup> e também os citratos básicos do tipo  $KR(cit)(OH) \cdot 3H_2O$ .

### 3.13.5 - Nitrioltriacetatos (nta)

São conhecidos vários complexos do tipo hidratado  $R(enta) \cdot xH_2O$ , para R = Sc, Y, La, Pr-Sm.<sup>[304]</sup>

Etilenodiaminotetraacetatos (EDTA), 1,2-diaminoetano-N,N,N', N'-tetraacetatos.

São conhecidos muitos compostos sólidos do tipo  $HR(enta) \cdot xH_2O$ , para R = Y e TR.<sup>[305,306]</sup> São descritos compostos da classe  $HR(edta) \cdot xH_2O$  para R = Sm,<sup>[307]</sup> Er,<sup>[307]</sup> e Y.<sup>[308]</sup> Na forma aniônica  $/R(H_2O)_3(edta)/^-$  são conhecidos compostos do tipo  $MR(edta) \cdot 8H_2O$  onde M é Na e R = Nd, Tb e Er ou M é K e R = La, Nd e Gd, e M é NH<sub>4</sub> e R = Nd e Gd. São conhecidos também compostos do tipo  $Na_3La(edta)A \cdot xH_2O$  para A =  $C_2O_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$ .

### 3.13.6 - Ftalatos

Compostos básicos de composição  $R(OH)/C_6H_4(CO_2)_2/$  para R = Er e Y são precipitados de meio aquoso em pH próximo de 8.<sup>[309]</sup> Os tris-tereftalatos (1,4-benzenodicarboxilatos),  $R_2L_3 \cdot nH_2O$  são obtidos por tratamento de solução aquosa dos nitratos de lantanídeos com tereftalato de amônio.<sup>[310]</sup> Estes compostos podem ser desidratados em temperaturas acima de 220°C.

### 3.13.7 - Formiatos

São descritos formiatos anidros na série La-Tm e Y, de simetria romboédrica, enquanto os hidratados são, ou ortorrômicos (Y, Ho, Er), ou triclínicos (Yb, Lu).<sup>[311,312]</sup>

### 3.13.8 - Mandelatos

Os mandelatos (fenilhidroxiaacetatos) de TR (La, Pr ou Nd) podem ser obtidos a partir da reação do alcóxido correspondente com o ácido mandélico.<sup>[312]</sup> São conhecidos também cloromandelatos complexos de TR (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Dy) com 5,6-dimetilfenantrolina (L), do tipo  $R(CIC_6H_4.CH(OH).CO_2)_3L_2$ .

### 3.13.9 - Glicinatos

São conhecidos alguns glicinatos (aminoacetatos) de Pr, Ho e Yb com N-(2-hidroxi-2-feniletil)aminoacetatos.<sup>[313]</sup>

### 3.13.10 - Benzoatos e Hidroxibenzoatos

Cita-se a preparação de bis-tributilfosfato,<sup>[314]</sup> bis-trifenilfosfinóxido (Nd ou Eu)<sup>[315]</sup> e bis-trifenilar-sinóxido (Nd, Eu).<sup>[315]</sup> Estes complexos são extraídos por solventes.

### 3.13.11 - Acetatos

Os acetatos de TR podem, numa ou noutra situação, ser usados na tecnologia dos lantanídeos. A solubilidade dos acetatos das TR pesadas é bem menor do que a das leves. Assim, a cristalização de acetatos de TR, já usada no passado, permite a concentração do samário antes de sua separação por extração com amálgama.

São descritos os acetatos básicos de Pr,<sup>[316]</sup> Sm,<sup>[317]</sup> e Yb<sup>[318]</sup> e os acetatos mistos-beta-dicetonatos de Eu.<sup>[319-321]</sup>

São conhecidos os complexos de mono, di e tricloroacetatos de TR com ortofenantrolina (La-Er).<sup>[322]</sup> O trifluoroacetato de Nd tem sido proposto para uso em sistema *laser* líquido<sup>[323]</sup> e os complexos deste e de outros halogenoacetatos de Nd com ortofenantrolina foram patenteados para uso em *laser*.<sup>[323]</sup>

### 3.13.12 - Malonatos

Brzyska e Wlodzimierz<sup>[324]</sup> estudaram a solubilidade dos malonatos de La, Ce, Pr, Nd e Y em água à temperatura ambiente. A solubilidade do malonato de ítrio a 27°C foi de  $1,45 \times 10^{-3}$  mol/l e a solubilidade dos outros malonatos está no intervalo de  $2,39$  a  $4,64 \times 10^{-4}$  mol/l. Os autores tentaram também o fracionamento precipitando os malonatos por hidrólise da uréia a 92°C. O grau de enriquecimento depende da composição das soluções e a adição de complexantes como EDTA, que melhoram a eficiência.

### 3.13.13 - Succinatos

Brzyska e Wlodzimierz<sup>[325]</sup> precipitaram os succinatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y em meio ácido, usando os cloretos correspondentes e hidrolisando a uréia a 90-92°C. A precipitação se inicia a pH 3,4 - 3,6 e, é completa em pH 5,0 - 5,5. A solubilidade dos succinatos é semelhante para as TR estudadas e da ordem de  $1,23$  a  $3,75 \times 10^{-4}$  mol/l. O fracionamento com uréia levou a frações enriquecidas em Nd e Pr, e uma fração final enriquecida em La.

### 3.13.14 - Glutaratos

Ainda Brzyska e Wlodzimierz<sup>[326]</sup> precipitaram os glutaratos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y de soluções ácidas dos cloretos com quantidades estequiométricas de ácido glutárico na presença de excesso de uréia a 90-92°C e sob vigorosa agitação. Os precipitados cristalinos se formam em pH 3,4 a 5,5. A solubilidade dos diversos glutaratos variou de  $4,26 \times 10^{-4}$  (Sm) a  $6,53 \times 10^{-4}$  (Pr) mol/l. Não se encontrou fracionamento pela hidrólise da uréia a 92°C. Porém, a adição controlada de ácido glutárico levou ao fracionamento.

### 3.13.15 - Adipatos

Brzyska e Wlodzimierz<sup>[327]</sup> precipitaram os adipatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y por adição estequiométrica de ácido adípico na presença de excesso de uréia a 92°C. A precipitação se inicia em pH 3,5 - 3,8. A solubilidade dos adipatos em 21 - 23°C é semelhante, e tem o valor de  $1,82$  a  $2,34 \times 10^{-4}$  mol/l. Repetidas precipitações dos adipatos deu La puro e "didímio" de razoável pureza. Praseodímio e neodímio não são separados por essa técnica.

### 3.13.16 - Pimelatos

Brzyska e Wlodzimierz<sup>[328]</sup> precipitaram os pimelatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y de meio clorídrico pela adição de ácido pimélico e excesso de uréia a 90 - 92°C. A solubilidade de todos os pimelatos, a 20 - 26°C, é da ordem de  $10^{-4}$  mol/l. A separação homogênea dos pimelatos foi melhor pela adição gradual do ácido pimélico do que pela precipitação homogênea, já tendo todo o ácido pimélico adicionado.

### 3.13.17 - Suberatos

Brzyska e Wlodzimierz<sup>[329]</sup> precipitaram os suberatos a partir de meio fracamente ácido pela adição de ácido subérico à solução de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y e uréia a 92°C. A precipitação se dá no intervalo de pH 2,8 - 5,5. A secagem dos precipitados a 160 - 170°C leva aos sais anidros. A solubilidade dos subaratos a 20 - 22°C varia de  $2,78 \times 10^{-5}$  (Sm) a  $1,93 \times 10^{-4}$  mol/l (La). Repetidas precipitações a partir dos cloretos mistos na presença de uréia a 92°C permitiu obter "didímio" 99% puro.

### 3.13.18 - Azelatos

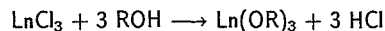
Brzyska e Wlodzimierz<sup>[330]</sup> precipitaram os azelatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y partindo de meio levemente ácido e os cloretos correspondentes e hidrólise da uréia a 92°C. Os precipitados se formam na faixa de pH 3,2 - 5,5. Obtem-se os sais anidros pela secagem a 160 - 180°C. A solubilidade variou de  $2,09 \times 10^{-5}$  (Ce) a  $3,01 \times 10^{-5}$  mol/l (Y). Repetidos fracionamentos permitiram obter La com 98% pureza e Pr + Nd com 98% de pureza.

### 3.13.19 - Sebaçatos

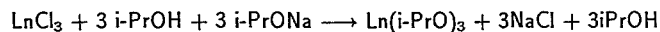
Ainda Brzyska e Włodzimierz<sup>[331]</sup> precipitaram os sebaçatos de TR partindo de soluções de cloretos levemente ácidos por adição do ácido sebácico em uréia a 92°C. A precipitação se dá na faixa de pH 2,8 - 3,1 e está completa em pH 5,5. A secagem a 180°C produz os sebaçatos anidros. A solubilidade dos sebaçatos a 17 - 23°C varia de  $2,72 \times 10^{-6}$  (Sm) a  $2,23 \times 10^{-5}$  mol/l (La). A precipitação fracionada pela adição gradual de ácido sebácico e uréia a 92°C deu fração de cabeça rica em Sm, Pr e Nd, e o filtrado rico em La.

### 3.14 - Alcóxidos

Os alcóxidos das TR, ainda considerados compostos de síntese dispendiosa, vão ganhando espaço na tecnologia das terras-raras, especialmente para a obtenção de óxidos de lantanídeos de morfologia bem estabelecida. Podem ser obtidos a partir dos cloretos anidros e, especialmente para o cério, a partir do nitrato, reagindo-os com os álcoois desejados. De um modo genérico:



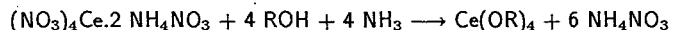
A obtenção do alcóxido cristalizado é conseguida fazendo-se a reação na presença de um solvente tipo benzeno e em baixa temperatura. Misra,<sup>[332]</sup> por exemplo, obteve alcóxidos usando os cloretos anidros de TR, isopropanol e benzeno, na ausência de água, adicionando-se isopropóxido de sódio:



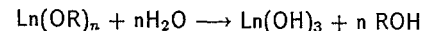
O cloreto de sódio obtido pela reação é cristalizado e separado da mistura, o solvente evaporado e o alcóxido de terras-raras é cristalizado.

Síntese de alcóxidos a partir dos tricloroacetatos de TR foi feita por Singh e colaboradores.<sup>[333]</sup>

Gradeff e colaboradores introduziram um procedimento especial para a obtenção de alcóxidos de cério-IV.<sup>[334]</sup> A vantagem mencionada é que estes alcóxidos são obtidos numa só etapa usando-se nitrato cérico amoniacal, comercialmente disponível, solúvel e estável. Quando o nitrato cérico amoniacal é dissolvido num álcool de baixa massa molecular, como metanol, etanol ou álcool isopropílico e reagindo com uma base apropriada, o alcóxido de cério-IV se forma imediatamente e a reação é quantitativa. É importante que o nitrato cérico amoniacal esteja totalmente solubilizado antes da adição da base. No caso de álcoois superiores, com problemas de solubilização, estes podem ser misturados com metanol. Neste caso, provavelmente se forma o metóxido primeiro, e depois, solubilizado na forma do complexo com o álcool superior. A troca com os álcoois tem lugar em temperatura relativamente baixa. Como base pode-se usar  $\text{NH}_3$ . Pode-se usar um solvente como benzeno, hexano ou tolueno para manter o alcóxido em solução e facilitar a separação dos nitratos de sódio e amônio, quando se usa hidróxido de sódio. A reação:



O uso dos alcóxidos de TR para a obtenção dos óxidos de elevada pureza e morfologia bem controlada, e tamanho de partículas dentro de faixa bem estreita, explora a hidrólise desses compostos.<sup>[335]</sup>



O produto hidrolítico é separado, secado e transformado no óxido de TR por aquecimento controlado.<sup>[336,337]</sup>

### 3.15 - Química do Estado Sólido

Um dos fatos mais característicos dos lantanídeos e actinídeos é a tendência de formação de extensa faixa de óxidos não estequiométricos, cuja estrutura pode ser derivada da rede da fluorita, de face cúbica centrada.

Exemplo de crescimento de cristais em alta temperatura é a obtenção dos compostos do tipo hexaferrita de sódio e lantânio,  $\text{La}_{0,7}\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Cristais singulares de hexaferrita de sódio e lantânio,  $(\text{La},\text{Na})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  foram crescidos pelo método do fluxo, por Le Roux e colaboradores<sup>[338]</sup>. Demonstrou-se que essas ferritas hexagonais têm a estrutura do magnetoplumbito,  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , e são, de grande interesse como materiais de partida para a fabricação de magnetos permanentes. Os mais estudados e usados são aqueles onde os metais divalentes pesados são  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , que poderão ser substituídos por  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Na}^+$ .

Outra classe de compostos, com propriedades ferromagnéticas, é a dos óxidos mistos de terras-raras e ferro. Um produto de composição aproximada  $\text{Nd}_{29}\text{Fe}_{66}\text{O}_5$ , com ponto Curie de 504K, foi estudado por Bo-Ping e colaboradores,<sup>[339]</sup> e caracterizado como ferromagnético.

Os boretos de TR e metais preciosos vêm sendo estudados há algum tempo. São produzidos em alta temperatura por fusão em arco voltaico. Wang e colaboradores<sup>[340]</sup> estudaram a estrutura cristalina do borato ternário  $\text{La}_{1-x}\text{Rh}_3\text{B}_2$ , sistema interessante por apresentar fases de supercondutividade, como é o caso da série Y-Rh-B.<sup>[341]</sup>

Interessante ainda é o estudo da periodicidade das TR vista por meio da determinação das pressões de vapor dos metais, das energias de dissociação dos monóxidos e dos processos de vaporização dos monossulfetos.<sup>[342]</sup>

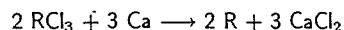
Embora a química dos elementos lantanídeos seja, geralmente, vista e caracterizada pela sua semelhança através da série La-Lu, estes estudos mostram que há uma certa periodicidade entre os elementos das TR.

Para algumas aplicações das TR utilizadas é extremamente importante o estado de pureza, como, por exemplo, o uso de ítrio purificado por refino por eletrotransporte.<sup>[343]</sup>

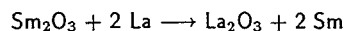
### 3.16 - Metais, Ligas e Compostos Intermetálicos

Dada a grande afinidade por elementos não metálicos: H, B, C, N, O, S e P as TR formam muitos compostos com estes elementos, tornando difícil sua obtenção na forma maciça. As TR metálicas, especialmente fundidas, dissolvem quase todos os outros metais e reagem com quase todos os compostos.

Em 1952, Spedding e colaboradores anunciaram um método de obtenção das TR leves na forma metálica (La, Ce, Pr e Nd), em pequenas quantidades e pureza da ordem de 99%. Os óxidos eram transformados em cloretos anidros e estes reduzidos com cálcio metálico em temperatura de 1450°C:

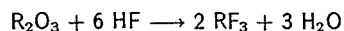


Na época, muitos problemas foram enfrentados, especialmente com o reator, tendo sido feita opção por cadinhos cerâmicos; estes introduziam O, N e C nos metais obtidos. Mais tarde passou-se a usar tântalo, na época um metal caro e exótico, o qual se mostrou o mais satisfatório para a reação de redução. Já a redução dos cloretos das TR pesadas (Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Y) tinha problemas de rendimento. Assim, estes metais foram produzidos com rendimento de 99% usando-se os correspondentes fluoretos e Ca metálico. Este processo é ainda hoje usado para a obtenção dos metais das TR, exceto para Sm, Eu, Tm e Yb. Em 1953, Spedding e colaboradores, desenvolveram um interessante método para a produção de Sm metálico, usando La metálico como redutor:



Como o samário é um metal muito mais volátil que o óxido de lantânio ou o próprio La metálico, Sm era destilado do reator sem contaminação com La residual. Este método é ainda hoje usado industrialmente para a obtenção de Sm para uso na fabricação de ímãs permanentes.

A obtenção de TR metálicas de elevada pureza (99,999%) foi feita pela redução dos fluoretos com Ca (exceto Sm, Eu, Tm e Yb), primeiro reagindo os óxidos com HF anidro:



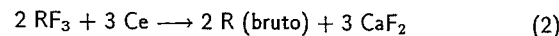
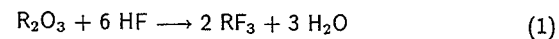
e estes reduzidos com Ca em fornos de Pt.

Algumas amostras dos metais de TR produzidos nos Laboratórios de Ames, Yowa, foram seladas num recipiente sob pressão de He e estão numa "coluna do tempo", em Amarillo, Texas, devendo ser abertas no ano 2968, para comemorar o aniversário da descoberta do hélio (1868).

Em 1956, a Atomic Energy Commission, USA, requisitou algumas toneladas de Y metálico para o projeto nuclear espacial. O Y seria usado na forma de hidreto como moderador no reator. Essa elevada quantidade de Y para a época jamais foi produzida.

Informações sobre a preparação de TR metálicas, antes de 1978, foram sumarizadas por Beaudry e Gschneidner.<sup>[344]</sup> O processo fundamental para a obtenção de metais com baixa ou moderada

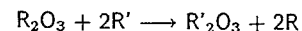
pressão de vapor é:



onde R é La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Sc e Y. Os metais assim obtidos são purificados por fusão a vácuo para remover excesso de cálcio e o fluoreto não reagido. Cálcio é mais volátil que as TR, e é quantitativamente removido com vácuo apropriado, tempo e temperatura controlados.<sup>[344]</sup> Os fluoretos de TR não reagidos podem ser removidos facilmente por fusão a vácuo, exceto para Sc, Dy, Ho e Er, os quais têm pressão de vapor semelhantes aos seus fluoretos.

Beaudry, Palmer e Gschneidner<sup>[345]</sup> determinaram o efeito de vários níveis de pureza dos fluoretos de TR e do cálcio usado como redutor para preparar os metais das TR. Metais que têm baixo ponto de fusão (PF) como La, Ce, Pr e Nd não são purificados por destilação ou sublimação. As impurezas dos reagentes permanecem como contaminantes nos metais preparados. Os metais Gd, Tb, Y e Lu, que têm pressões de vapor levemente mais altas nos seus PF do que os metais La, Ce, Pr e Nd, são usualmente destilados para remover Ta e W (dos cadinhos) e são levemente purificados com respeito a O e N. As TR metálicas que têm alta pressão de vapor, como Dy, Ho, Er e Sc, podem ser purificadas com relação a O, N, C, Ta e W por sublimação. As voláteis Sm, Eu, Tm e Yb são prontamente purificadas por sublimação e são usualmente obtidas pelo processo de redução-destilação a partir do óxido diretamente. Os autores discutem a importância de cada passo do processo para se atingir uma pureza elevada dos metais individuais.

Os metais das TR altamente voláteis (Sm, Eu, Tm e Yb) são preparados por redução-destilação, segundo a reação:



onde: R é Sm, Eu, Tm ou Yb

R' é La, Ce ou *mischmetal*

Os fluoretos de TR são preparados secando-se os sais hidratados obtidos pela precipitação em meio aquoso. Porém, formam-se os oxifluoretos durante a desidratação, em quantidades variáveis, nunca estando totalmente ausentes. Hidrogenofluoreto de amônio é largamente usado comercialmente para se preparar os fluoretos de TR, dado o seu manuseio fácil e a baixa temperatura (450°C) para a reação completa. Contudo, óxido residual e remoção incompleta de NH<sub>3</sub> no fluoreto causa altos teores de O e N nos metais assim preparados. Os fluoretos de TR mais puros podem ser preparados em escala laboratorial pela reação direta dos óxidos com HF anidro,<sup>[344]</sup> a 650°C, sendo que estes fluoretos têm 250 a 1000ppm de oxigênio. Em escala industrial os fluoretos podem ser obtidos pela reação dos óxidos com HF anidro, seguida de fusão sob atmosfera de HF anidro. Os metais das TR são depois obtidos por redução desses fluoretos com cálcio metálico em atmosfera inerte.

Nos últimos anos tem havido uma demanda crescente para Y metálico.<sup>[346]</sup> Ítrio elementar pode

ser usado em garnets e ferritas para componentes eletrônicos e como elemento de ligas resistentes à oxidação<sup>[347]</sup> e para aplicações nucleares.<sup>[348]</sup>

Um método para a produção de Y metálico é por eletrólise de cloretos fundidos. Um método para a purificação de Y metálico é por eletrorefino a partir de um banho  $YCl_3-KCl$ .<sup>[349]</sup> Estudos de medida da condutividade elétrica desse sistema<sup>[350]</sup> e da densidade<sup>[351]</sup> estão publicados. Liu e colaboradores<sup>[352]</sup> estudaram a tensão superficial e a densidade do sistema binário  $YCl_3-KCl$ .

Samário é reaproveitado como subproduto na produção de *mischmetal*. Quando os cloretos mistos de TR são reduzidos eletroliticamente a metal,  $Sm^{3+}$  é reduzido a  $Sm^{2+}$  e fica na escória junto com  $Eu^{2+}$ . Esta escória é processada quimicamente para a obtenção de um concentrado Sm-Eu.

As ligas contendo TR estão ficando cada vez mais importantes, especialmente as de Nd, dadas suas propriedades magnéticas. Agarwal e colaboradores<sup>[353]</sup> estudaram a produção econômica de ligas de terras-raras. Vários produtores são proprietários de patentes modificadas para as duas rotas de obtenção das ligas. Estas rotas são: o uso do cálcio como redutor e partindo-se do óxido  $R_2O_3$  convertido em nitrato ou fluoreto; e a eletrólise de sais fundidos. O trabalho faz uma breve revisão dos processos em prática nas seguintes companhias: Molycorp, Research Chemicals, Comurhex, Goldschmidt, General Motores, Ronson e Santoku. Indicam os rendimentos, os custos de capital e os custos operacionais. De um modo geral estes produtores obtêm uma liga contendo 96% Nd e 4% outras terras-raras.

As ligas de TR para a produção de ímãs permanentes ocupam hoje posição de destaque na tecnologia dos lantanídeos. Os magnetos permanentes contribuem com mais de 10% do total do mercado mundial de ímãs e, a partir de 1989, está previsto um crescimento anual de 10%. Ormerod<sup>[354]</sup> descreve um processo geral de metalurgia do pó para a produção de ligas Sm-Co e Nd-Fe-B.

Um índice de desempenho para os ímãs permanentes é o produto da energia, (BH), o qual é o produto máximo da indução magnética (B) e campo aplicado (H) no segundo quadrante de curva de histeresis (B-H). Seguem-se exemplos de alguns valores:

Magneto	(BH) <sub>max</sub> (MGDe)
SmCo <sub>5</sub>	25
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	30
ErPrCo <sub>16</sub> .4Zr <sub>0,6</sub>	34
Yb <sub>2</sub> Co <sub>16</sub> .8Zr <sub>0,2</sub>	37
(NdPr) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	40
NdDyAlFeB	40
Tm <sub>2</sub> Co <sub>13</sub> Fe <sub>3</sub> Mn	48
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	50
Pr <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Fe <sub>8</sub>	66
Dy <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	72
Yb <sub>2</sub> Co <sub>13</sub> Fe <sub>3</sub> Mn	85

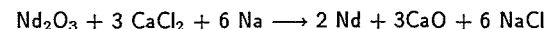
Grossinger e colaboradores<sup>[355]</sup> prepararam a liga Nd-Fe-B por fase líquida e fizeram sua caracterização física, com o objetivo de uso desta liga como ímã permanente.

Sedgov e colaboradores<sup>[356]</sup> estudaram o diagrama de fases do sistema binário Sm-Bi. Paccard e Paccard<sup>[357]</sup> estudaram os compostos intermetálicos entre Y, Si e Rh e identificaram uma nova fase com a composição  $YRh_2Si$ , de estrutura  $CeNi_3$ .

Sadoway<sup>[358]</sup> fez uma revisão do processo de sais fundidos para a produção de metais de TR por eletrólise. Justificou o uso deste processo pela competição com os processos não eletroquímicos. Pela eletrólise de sais fundidos é possível obter os metais na forma de pó ou na forma compacta, como também é possível obter os filmes de TR, e, ainda, produtos mais avançados contendo TR. É o caso de obtenção de ligas, cuja produção já é maior do que a dos metais puros de TR. A redução primária dos metais de TR pode ser feita por duas vias: termoquímica e eletroquímica. A redução termoquímica envolve uma reação de redução com cálcio ou lítio dos óxidos, cloretos ou fluoretos das TR. A preparação eletroquímica envolve a redução eletrolítica dos compostos de TR dissolvidos em sais fundidos. Sadoway<sup>[358]</sup> descreveu a teoria e prática da eletrólise de sais fundidos para a obtenção dos metais das TR, seu refino e a deposição de filmes metálicos de TR. Considera-se que os cloretos oferecem a vantagem de baixa temperatura de operação e mais flexibilidade na escolha dos eletrodos e células eletrolíticas. Como desvantagem aponta-se a extrema higroscopicidade dos cloretos, o que torna difícil sua preparação no estado anidro e exige maior controle da atmosfera de célula. Por exemplo, se a atmosfera contém umidade, o eletrólito começa a gerar oxiclureto, que muda a viscosidade do eletrólito e aumenta o consumo do anodo.

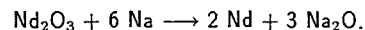
Já os fluoretos têm a vantagem de não serem higroscópicos e de dissolverem os óxidos diretamente, o que evita a fluoretação. Isto simplifica a alimentação da célula, e o fluxograma mais simples reduz custos de capital e operação. Como materiais para os catodos são indicados carbono, metais refratários como W e Mo, Ta e aço de baixo carbono. Para eletrólito à base de cloretos recomenda-se a proteção das paredes da célula com material cerâmico ou aço de baixo carbono.

Sharma e Seefurth<sup>[359]</sup> descrevem um processo para a produção de Nd metálico pela redução de  $Nd_2O_3$  com Na na presença de  $CaCl_2-NaCl$  fundido, cuja reação global pode ser escrita:

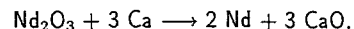


A redução se faz a 750°C e o metal é extraído do sal fundido por dissolução numa liga Nd-Fe. Obteve-se rendimento de 95% em Nd com razões (sal:Nd) = 3,5. A liga Nd-Fe tem qualidade tão boa como aquela produzida pelo uso do Ca e é apropriada para o uso direto na produção das ligas para ímãs permanentes Magnequench, da General Motors. O processo Magnequench foi desenvolvido pela General Motors<sup>[360]</sup> para a liga Nd-Fe-B. Faz-se a redução do  $Nd_2O_3$  com cálcio em meio  $CaCl_2-NaCl$  fundido a 750°C e o metal é extraído numa liga fundida Nd-Zn ou Nd-Fe, com composição próxima à do eutético. Sharma e Seefurth<sup>[359]</sup> consideram que o uso do sódio no lugar do cálcio reduz o custo da produção em 1/5.

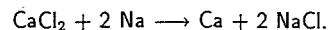
Fundamentado nas energias livres padrões de formação dos óxidos de sódio e de neodímio, Nd metálico não poderia ser obtido pela reação:



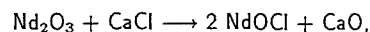
Contudo, com base nas energias livres padrões de formação dos óxidos de cálcio e de neodímio, Nd metálico pode ser produzido pela reação:



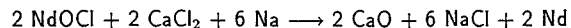
o que foi confirmado experimentalmente. O cálcio necessário à reação é gerado pela reação:



Experimentalmente observou-se que o óxido de neodímio reage com cloreto de cálcio:



mas como a variação da energia livre é negativa, a reação prossegue. Logo, a reação real é:



Interessante notar que esses autores usaram Na de pureza 99,9% e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  de apenas 95% puro (admitindo-se até 5% de óxido de praseodímio). Uma análise da liga Nd-Fe produzida tem a seguinte composição (massa %): Nd 84,9; Pr 1,5; Fe 12,2 e Ca < 0,1%.

Chambers e Murphy<sup>[361]</sup> estudaram a produção de Nd metálico a partir de eletrólito fundido a 650°C usando um catodo de metal fundido. Mistura de 50%  $\text{NdCl}_3$  - 50% KCl serviu como eletrólito. Ligas binárias Mg-Zn e Mg-Cd foram usadas como catodo fundido. Fez-se a destilação a vácuo a 1100°C durante 30 minutos para remover os metais do catodo (Nd). Obteve-se Nd 99,9% quando se usou liga Mg-Cd, e cerca de 2% Zn ficaram na liga quando se obteve Nd usando liga Mg-Zn.

O Bureau of Mines, dos Estados Unidos, estudou a preparação eletrolítica de Nd de alta pureza a partir de cloreto fundido como alternativa à prática industrial corrente. Neodímio é produzido industrialmente pela redução com Ca e  $\text{NdF}_3$  a 1200 - 1400°C. O uso de Ca como redutor foi introduzido por Daane e Spedding.<sup>[362]</sup> O uso de cálcio é considerado caro e o processo é em batelada. O processo de Sharma<sup>[363]</sup> usa Na, que é barato, mas o processo também é por batelada. A produção de Nd por eletrólise elimina o uso de Ca ou Na e pode operar continuamente. Estas vantagens fazem do processo eletrolítico uma atraente alternativa para a produção de Nd, substituindo a redução metalotérmica. O trabalho de Chambers e Murphy<sup>[361]</sup> descreve a célula eletrolítica e as condições de operação. O eletrólito é 50%  $\text{NdCl}_3$  - 50% KCl, que se funde a 480°C e tem densidade líquida de 2,99g/cm<sup>3</sup>. Obteve-se o  $\text{NdCl}_3$  anidro por desidratação de  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na presença de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , fazendo-se o aquecimento gradualmente,<sup>[364]</sup> da temperatura ambiente até 360°C, durante 72 horas. A 360°C  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sublima e é condensado. A secagem assim previne a formação de  $\text{NdOCl}$ .

Krishnan e Gupta<sup>[365]</sup> descreveram a produção de  $\text{SmCo}_5$  por redução calciotérmica, para uso como ímãs permanentes. Entre as vantagens dessa liga como magneto permanente, citam-se sua operação em ambiente onde há alta desmagnetização e elevada temperatura. Para aplicações como

miniaturização a escolha novamente recai no  $\text{SmCo}_5$ . Porém, o custo é uma desvantagem, sendo ambos Sm e Co metais caros. Assim, a obtenção da liga a partir dos dois metais é muito cara. Um processo alternativo envolve a redução com cálcio dos correspondentes óxidos. O trabalho descreve a produção de  $\text{SmCo}_5$  por compactação dos óxidos de Sm e de Co (ou Co metálico) e cálcio metálico, e redução desta carga compactada a 1000 - 1300°C em atmosfera de hidrogênio, seguida de lixiviação com água, secagem e classificação.

Os autores chamam a atenção para as vantagens da redução com cálcio: os óxidos são relativamente mais baratos e não apresentam problemas de manuseio, as temperaturas de operação são relativamente mais baixas e o processo dispensa um controle rigoroso da composição, pois a perda de Sm por volatilização praticamente não existe. O reator é um cadinho construído com aço doce, dentro de uma retorta de inonel, trabalhando sob pressão de 0,1kg  $\text{H}_2/\text{cm}^2$ , a 1000 - 1300°C. O trabalho descreve a parte operacional com detalhes.

De um modo geral, pode-se resumir que os metais leves, La-Gd, podem ser obtidos por redução dos tricloreto com Ca acima de 1000°C, enquanto os outros, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Y, são obtidos pelo uso dos correspondentes fluoretos, uma vez que os cloretos são muito voláteis. Especialmente Pm é produzido pela redução de  $\text{PmF}_3$  com Li. Os cloretos  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$  e  $\text{YbCl}_3$  são reduzidos somente aos dialetos por cálcio, mas os metais podem ser obtidos pela redução dos óxidos  $\text{R}_2\text{O}_3$  com La metálico em altas temperaturas.

Os metais são brancos, parecidos com a prata e muito reativos. Todos reagem diretamente com água, lentamente a frio e rapidamente a quente, liberando hidrogênio. Expostos ao ar escurecem, e todos são queimados ao ar produzindo os óxidos  $\text{R}_2\text{O}_3$  e, no caso do cério,  $\text{CeO}_2$ . Ítrio é bastante resistente ao ar, mesmo a 1000°C, devido à formação de uma camada de óxido protetora. Os metais reagem exotermicamente com hidrogênio, após a reação ter sido iniciada por aquecimento a 300 - 400°C, formando-se os hidretos  $\text{RH}_2$  e  $\text{RH}_3$ , os quais tem estabilidade térmica muito boa, em alguns casos até 900°C. Os metais reagem prontamente com C, N, Si, P, S, halogênios e outros não-metais em elevada temperatura. Os metais Eu e Yb são dissolvidos em  $\text{NH}_3$  liquefeita a -78°C e produzem soluções azuis ou amarelo ouro quando concentrados. Os espectros das soluções azuis, que descoram lentamente, são aqueles esperados para os cátions  $\text{R}^{2+}$ .

Gadolínio, o membro do meio da série, se torna ferromagnético a 61°F, i. e., pouco abaixo da temperatura ambiente.

Os compostos intermediários de TR e Co apresentam a propriedade magnética desejada, cuja razão é que os dipolos dos átomos Co e das TR leves se alinham num arranjo ferromagnético, enquanto os dipolos das TR pesadas e Co se alinham em arranjo antiferromagnético.

O *mischmetal*, uma liga ferrocério, já foi a principal fonte de metais de TR no comércio, sendo derivado da monazita. Para uso como pedras de isqueiros, o *mischmetal* é associado com 25% de Fe. Em metalurgia, o *mischmetal* é usado para adição de TR ao aço e ligas de magnésio contendo até 10% de TR. O *mischmetal* é uma liga obtida pela eletrólise de cloretos de terras-raras fundidos, e apresenta composição média:<sup>[366]</sup>

Elemento	(%)
Céριο	45 - 55
Lantânio	22 - 30
Neodímio	15 - 18
Praseodímio	até 5
Outras TR	0,5 a 3

As aplicações do *mischmetal* em aços são descritas por Bradaschia.<sup>[367]</sup>

### 3.17 - Complexos

Como as TR trivalentes são altamente eletropositivas e seus íons de tamanho grande, elas mostram pouca tendência de formar complexos com os íons e moléculas simples. Com os agentes quelantes, contudo, formam complexos muito estáveis. Dos muitos complexos de uso analítico, citam-se os tartaratos, citratos e os sais com EDTA e seus derivados.

Como o meio clorídrico é muito usado na tecnologia das TR, é conveniente conhecer os complexos com o ânion cloreto. Jorgensen<sup>[368]</sup> propôs as espécies  $Ce(H_2O)_9^{3+}$  em HCl 1M e  $CeCl_2(H_2O)_7^+$  em HCl 13M. A partir dos estudos de extração das TR em soluções (NaCl-NaClO<sub>4</sub>) 1M pelo ácido dinonilnaftalenossulfônico<sup>[369,370]</sup> foi possível mostrar a formação das espécies  $RCl_2^{2+}$  e  $RCl_3^+$  e calcular suas constantes de estabilidade. Estudos semelhantes foram feitos pela extração de TR em meio (HCl ou HClO<sub>4</sub>) 1M por ácido di(1133-tetrametilbutilfenil)fosfórico.<sup>[371]</sup> Os resultados, de um certo modo, mostram que há uma complexação aproximadamente constante para as TR leves e depois a complexação é menos intensa a partir do Gd. Marin<sup>[372]</sup> fez um estudo do comportamento dos lantanídeos e transurânicos trivalentes em meio clorídrico.

Hamze e colaboradores<sup>[373]</sup> estudaram por via espectroscópica os cloro-complexos de TR em metanol e mistura metanol-água. Os autores apresentaram um método espectrofotométrico para a pesquisa dos haletos de TR em soluções metanólicas para a determinação dos efeitos do solvente e a estabilidade de solvatação, identificando os complexos pelos espectros eletrônicos e a estrutura destes complexos para as terras individuais. Mostraram que em metanol a estabilidade das espécies  $RCl_2^+$  e  $RCl_3^{2+}$  (Pr, Nd, Sm) é máxima para o neodímio. A presença de água na mistura metanol-água conduz a um decréscimo no número dos complexos de TR e na sua estabilidade.

O conhecimento dos complexos entre as TR e o ligante citrato é importante, uma vez que o ácido cítrico e citratos alcalinos foram usados como eluentes dos lantanídeos em resinas catiônicas. Ioth e colaboradores<sup>[374]</sup> determinaram as constantes de estabilidade dos citratos de TR por titulação potenciométrica a 25°C e força iônica 0,10M com KNO<sub>3</sub> como eletrólito suporte. Os valores dos log das constantes variaram de 7,00 a 11,35, incluídos os complexos de Y e Sc. Apresentaram também os fatores de separação ( $\log k_1/k_2$ ) para os 14 lantanídeos, Y e Sc. As constantes de estabilidade dos complexos do Sc são maiores do que as correspondentes dos complexos TR-citrato, como esperado pelos valores dos raios iônicos.

O sistema carbonato-terras-raras é importante não só do ponto de vista analítico, como também industrial. Taketatsu<sup>[375]</sup> estudou esse sistema e procurou a concentração mínima de carbonato de amônio e potássio para dissolver o precipitado de carbonato de TR completamente, e determinou ainda os coeficientes de distribuição dos carbonatos de TR em resinas aniônicas. 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 do Z, exceto para Ce, Y e Sc, por exemplo, os precipitados de carbonatos de Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y e Sc são dissolvidos completamente em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nas concentrações aproximadas de 0,55 - 0,45 - 0,35 - 0,30 - 0,25 - 0,15 e 0,10M, respectivamente. O precipitado de La não pode ser dissolvido completamente mesmo em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M. Céριο é oxidado na solução de carbonato de amônio ou de potássio, portanto seu comportamento difere das demais. Em solução de carbonato de amônio mais concentrada que 0,2M céριο existe como solução laranja-amarelada, mas em concentração acima de 0,4M em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ele se dissolve completamente no início e reprecipita quando deixado várias horas em repouso.

Ainda Taketatsu<sup>[376]</sup> estudou a dissolução das TR em bicarbonato de potássio, carbonato de potássio e carbonato de amônio e o comportamento dos complexos aniônicos em 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. Céριο 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 concentração de bicarbonato 1,8M. Contudo as TR pesadas (Dy, Er e Y) são facilmente dissolvidas em bicarbonato, mesmo em baixas concentrações destes. Os precipitados de Sm, Gd, Dy, Er e Y são dissolvidos completamente em solução de bicarbonato mais concentradas que, aproximadamente, 1,95 - 1,20 - 0,60 - 0,40 e 0,25M, respectivamente. A variação das massas de TR dissolvidas em bicarbonato de potássio é bem diferente daquelas em carbonato de potássio. Pode-se, assim, esperar que haja um fracionamento explorando-se este fato.

Taketatsu<sup>[377]</sup> 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é adicionado à solução de cloretos de TR forma-se um precipitado de carbonato básico, o qual é parcial ou totalmente dissolvido por agitação. Céριο é oxidado a Ce-IV, por isso não foi estudado. Confirmou ele 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, por isso estes elementos não foram estudados. A concentração de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi variada até 1,0M.

Sinha<sup>[378]</sup> explorou a solubilidade do Eu<sup>3+</sup> em carbonato de potássio para a determinação de pequenas quantidades de európio por espectrofluorimetria.

Firsching<sup>[379]</sup> determinou os produtos de solubilidade dos carbonatos de TR a 25°C, encontrando



que o mais solúvel é o carbonato de lantânio ( $pK = 29,91$ ), seguido do carbonato de érbio ( $pK = 28,25$ ) e o menos solúvel o carbonato de escândio ( $pK = 35,77$ ). Conclui que a solubilidade dos carbonatos de TR é tão baixa que os produtos de solubilidades e os produtos das atividades são essencialmente os mesmos.

Varlashkin e colaboradores<sup>[380]</sup> estudaram as espécies tetravalentes de térbio em misturas carbonato-hidróxido. As concentrações de Tb, de carbonato e de hidróxido são críticas para a geração e estabilização de Tb-IV. A natureza dos complexos de Tb-IV nesta solução foi estudada por titulação redox do Tb-IV com ferrocianeto.

Caceci<sup>[381]</sup> estudou o comportamento de complexação do ácido húmico com relação ao Eu-III em força  $\text{NaClO}_4$  0,1M e pH 5,0 a 6,0, por ultrafiltração. Este estudo tem importância para as implicações radioecológicas do meio ambiente aos lantanídeos e actinídeos. A ultrafiltração está comprovada como valioso instrumento para o estudo de complexação de traços de metais com moléculas grandes, incluindo-se ácidos húmico e fúlvico.

Brittain e Scibilia<sup>[382]</sup> estudaram os complexos de TR com o ácido 5-sulfossilicílico por meio de espectroscopia luminescente. Detectou-se muito pequena complexação de Tb-III com o ácido 5-sulfossilicílico (SSA) abaixo de pH 6, mas após a desprotonação dos grupos fenoxi observou-se uma forte ligação. A natureza dos complexos varia com a razão metal/ligante, concluindo-se que os complexos Tb-SSA existem primariamente na forma de espécies polinucleares. O complexo  $\text{Tb}(\text{SSA})_2$  é essencialmente monomérico, e também contém 4 moléculas de água ligadas na esfera interna de coordenação do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . O ligante SSA é de particular importância analítica, uma vez que pode ser usado como reagente sensibilizador na determinação fluorimétrica de Tb-III.<sup>[383,384,385]</sup>

Nastasi e Lima<sup>[386]</sup> estudaram os complexos formados entre TR e tetraciclina, assim como o comportamento de extração dos mesmos em álcool benzílico. Os autores estudaram a taxa de extração para as TR e Sc em função do pH da fase aquosa. Estudaram a extração de La, Nd, Sm, Dy e Lu em função da concentração hidrogeniônica, e também a dependência da extração de La, Eu e Lu em função do agente extrator.

Bünzli e Wessner<sup>[387]</sup> fizeram extensa revisão das propriedades dos complexos entre os íons das TR e as seguintes classes de ligantes: éteres-coroa, éteres-coroa heterossustituídos e criptantes. Incluem ainda os complexos derivados de polietilenoglicol, compostos de cadeias abertas análogos aos éteres-coroa. Esta revisão cobre a busca no Chemical Abstracts até o final de 1983.

Izatt e colaboradores<sup>[388]</sup> estudaram a estabilidade de complexação das TR-III com os éteres-18-coroa-6 em metanol. A preparação dos complexos sólidos de TR com poliésteres cíclicos foi descrita por King e Heckley<sup>[389]</sup> e Cassol e colaboradores<sup>[390]</sup>. Há uma provável contradição sobre o fato de as últimas TR da série formarem ou não complexos com os membros dos éteres-coroa-6. Sugeriu-se também que as TR-trivalentes-éteres cíclicos pudessem ser úteis na separação e purificação das TR.<sup>[389]</sup> O trabalho de Izatt e colaboradores<sup>[388]</sup> apresenta dados termodinâmicos ( $\log K$ ,  $\Delta H$  e  $T\Delta S$ ) para as reações de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd com os 18-coroa-6 em metanol. Observou-se que com o aumento do Z a estabilidade dos complexos diminui, o que é contrário à maioria dos casos de complexos das TR com muitos outros ligantes. Os  $\log K$  diminuem continuamente do Ce

ao Gd. Na literatura encontra-se que<sup>[389]</sup> foram isolados os complexos sólidos dos nitratos de TR com o poliéter-dibenzo-18-coroa-6/acetônitrila, mas os complexos das TR pesadas acima do Sm não puderam ser isolados. Estes mesmos autores conseguiram separar Pr de Er percolando a mistura numa coluna carregada com poliéter, e somente o Pr ficou na coluna.

A observação de King e Heckley,<sup>[389]</sup> associada com os resultados da pesquisa do trabalho de Izatt e colaboradores,<sup>[388]</sup> sugere um novo método de separação das TR. Verificou-se que não há, ou há muito pouca complexação dos éteres 18-coroa-6 com qualquer das TR depois do Gd. Há pouca ou nenhuma associação com qualquer TR depois do Nd.<sup>[389]</sup> Assim, seria interessante tentar a tecnologia de extração por solventes para a separação das TR usando-se estes éteres-coroa.

Varlashkin e Peterson<sup>[391]</sup> estudaram os espectros de absorção dos cloro-complexos de Eu-II, Eu-III, Yb-III, Sm-III, Ho-III, Ce-III e Ce-IV em dimetilsulfona fundida.

Do número enorme de complexos das TR de interesse analítico, cita-se a interação de  $\text{Y}^{3+}$  com verde de quinalizarina.<sup>[392]</sup> Neste trabalho estudou-se a complexação entre o ítrio e quinalizarina verde (1,4-bis(4'-metilanilina)antraquinona), por método espectrofotométrico na presença de 40% de dimetilformanida e força iônica  $\text{NaClO}_4$  0,1M. O método se aplica à determinação do ítrio.

Jarosz e Marczenko<sup>[393]</sup> estudaram as condições ótimas de formação de complexos ternários de Sc, Y e La com cromozul S, eriocromocianina R e pirocatecol violeta na presença de cetiltrimetilamônio, cetilpiridínio e tetradecil dimetilbenzilamônio (zefiramina). A determinação espectrofotométrica de Sc com cromozul S mostrou maior sensibilidade em 610nm. O melhor método para ítrio é com pirocatecol violeta e zefiramina. Lantânio não forma complexos ternários de interesse analítico neste sistema. Os sistemas ternários contendo metais que hidrolisam em meio fracamente ácido ou neutro, reagente quelante tipo trifenilmetano e surfactantes catiônicos formam a base para métodos espectrofotométricos muito sensíveis.<sup>[394,395,396]</sup>

Mostrou-se que Y não forma complexos ternários com cromozul S e cetilpiridínio, portanto fornece um método mais sensível para a determinação de Sc. Já os íons mais hidrolisados como  $\text{Y}(\text{OH})_n^{3-n}$  interagem com pirocatecol violeta.

Laksman e Jayasankar<sup>[397]</sup> estudaram a absorção óptica de Er em meio acetato de amônio, de potássio, de sódio e de magnésio, registrando os espectros de acetato de érbio nas regiões ultravioleta e visível.

Gillain e colaboradores<sup>[398]</sup> estudaram a complexação dos lantanídeos com criptante 2,2,2 em carbonato de propileno anidro, por método potenciométrico, de 25 a 90°C. A estabilidade dos criptatos de lantanídeos cresce do La-III ( $\log K = 12,9$ ) ao Yb-III ( $\log K = 17,0$ ).

A complexação das terras-raras com vários ligantes macrocíclicos tem recebido muita atenção nos últimos anos por causa das muitas propriedades intrigantes exibidas por esses compostos,<sup>[388,399,400]</sup> por exemplo, ligantes bicíclicos como 2,2,1 ou 2,2,2 formam complexos inertes muito estáveis em soluções aquosas.<sup>[401]</sup> Ainda mais: esses criptantes são capazes de estabilizar o estado de oxidação +2 do Eu e Sm em água<sup>[401]</sup> e em metanol.<sup>[402]</sup> Em vista da seletividade exibida por alguns dos

muitos éteres-coroa mais simples,<sup>[388,399,400]</sup> os autores se surpreenderam com a falta de seletividade dos criptantes, e decidiram investigar a complexação destes compostos com os lantanídeos usando o criptante 2,2,2 em carbonato de propileno anidro.<sup>[398]</sup>

De especial importância é o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e análogos, extensivamente usados tanto em química analítica como em separações de TR. Desde 1945 a atenção tem sido voltada para o uso de uma série de compostos chamados "complexones" ou vários outros nomes triviais. Os mais conhecidos são complexone-I ou ácido nitrilotriacético ou triacetato de amônio,  $N(H_2C-COOH)_3$  e complexone-II ou EDTA,  $(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2:N(CH_2-COOH)_2$ . Devido aos grupos reativos desses compostos, sua capacidade em formar complexos com um grande número de cátions é notável. Os complexos são solúveis. A possibilidade de uso destes reagentes é extraordinariamente extensa e alguns são revistos convenientemente sob os seguintes aspectos:

- 1) titulação direta
- 2) titulação indireta
- 3) dissolução de precipitados tidos como insolúveis como oxalato de cálcio, iodeto de chumbo e sulfato de bário
- 4) determinações colorimétricas como Cr, Co e Mn
- 5) seletividade: por exemplo, na presença de EDTA, berílio pode ser precipitado com amônia na presença de Al, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn e V, entre outros.

Dois fatos fazem do EDTA um versátil complexante:

- a) forma quelatos solúveis em água com a maioria dos metais e
- b) sua capacidade de complexação é fortemente dependente do pH.

Uma outra propriedade do EDTA, que às vezes pode ser vista como uma desvantagem, é o fato de formar complexos coloridos com vários elementos, entre eles: Co-II, Cr-III, Cu-II, Mn-II, Ni-II, Pd-II, Pt-II e Pt-IV, Ru-III e Ru-IV, Ti-IV, V-IV e V-V, e ainda com Dy, Ho e Nd. A desvantagem seria o aparecimento de cor nas soluções a serem medidas espectrofotometricamente.

A propriedade de o EDTA se ligar aos metais também é mostrada por vários outros ácidos aminopolicarboxílicos, como o ácido nitrilotriacético (NTA), que pode agir como um quelante tetradentado, e o ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA). As elevadas constantes de estabilidade de muitos dos complexos EDTA-metal são associadas à capacidade de o ligante agir como um quelato hexadentado, o qual forma complexos octaédricos com vários íons. CEDTA é um análogo do EDTA, mas com uma estrutura mais rígida, o que aumenta as constantes de estabilidade de quase todos os complexos metálicos de 2 a 3 unidades logarítmicas. Números de coordenação (NC) maiores que seis podem ser alcançados pelo ácido dietilenotriaminopentaacético, o qual pode formar complexos octadentados. Isso aumenta as constantes de formação para os cátions tri e tetravalentes, especialmente os elementos mais pesados. Apesar destes fatos, até agora, o complexante mais popular e

mais usado ainda é o EDTA.

Os ácidos aminocarboxílicos, como o EDTA, embora muito estáveis, podem ser destruídos em solução ácida por permanganato ou outros agentes oxidantes fortes. Por exemplo, Al pode ser liberado de seu complexo pelo uso de tartarato e precipitado como hidróxido pela destruição do ligante com água oxigenada e  $Cu^{++}$ . Os complexos de Fe-III, Pb-II, Ca-II, Ba-II e Bi-III com EDTA podem ser destruídos pela oxidação com água oxigenada e os cátions precipitados como fosfatos.

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica. As constantes de estabilidade dos complexos metálicos com EDTA cobrem um grande intervalo de pH, de modo que podem ser agrupadas de acordo com este parâmetro. Em pH 1-3, por exemplo, os cátions trivalentes e tetravalentes podem ser titulados sem a interferência dos metais divalentes. Em pH 5 todos os cátions divalentes, exceto os alcalino-terrosos, podem ser titulados, e estes podem ser incluídos se a titulação é feita em pH 10. Estas faixas correspondem às diferenças nas constantes de estabilidade dos complexos, digamos,  $\log K > 20$  para Bi-III, Fe-III, Ga-III, In-III, Th-IV e outros cátions tri e tetravalentes:  $\log K$  14 a 18 para metais divalentes de transição, terras-raras, Al;  $\log K$  de 8 a 11 para os alcalino-terrosos. Na Tabela 12 encontram-se os valores para vários metais e EDTA:

Tabela 12 - CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE ALGUNS COMPLEXOS METÁLICOS COM EDTA<sup>[403]</sup>

Cátion log K (MEDTA)		Cátion log K (MEDTA) <sup>[403]</sup>	
Zn-II	16,50	Sm-III	17,0
Cu-II	18,80	Eu-III	16,9
Fe-III	25,10	Gd-III	17,0
Ni-II	18,62	Tb-III	17,6
Cd-II	16,46	Dy-III	17,8
Co-II	16,31	Ho-III	17,9
La-III	15,10	Er-III	18,1
Ce-III	15,8	Tm-III	19,0
Pr-III	16,2	Yb-III	19,1
Nd-III	16,4	Lu-III	19,5
Pm-III	16,8	Sc-III	23,1
		Y-III	18,0

Nesta Tabela estão, além das TR, alguns cátions usados como íons cisalhadores no fracionamento das TR com EDTA-resina catiônica.

As constantes de estabilidade dos complexos das TR com os ácidos aminopolicarboxílicos aumentam mais ou menos gradualmente do La ao Lu, encontrando-se as maiores diferenças com o

CDTA (log K 16,3 para La-CDTA, 21,5 para Lu-CDTA), EDTA (15,5 para La e 19,8 para Lu) e propilenodiaminotetraacético (16,4 para La e 20,6 para Lu). Embora estas diferenças sejam muito importantes para os fracionamentos, elas não são suficientemente grandes para permitir a determinação individual das terras-raras. Essas constantes são, porém, suficientemente grandes para tornar possível a titulação das TR em conjunto.

As primeiras titulações complexométricas de TR foram feitas a pH 8-9 na presença de ácido tartárico ou cítrico, para evitar a hidrólise e precipitação, porém, é mais fácil usar as soluções em pH 5-6, com xilenol orange ou azul de metiltimol como indicadores.<sup>[404]</sup> A titulação de retorno do excesso de EDTA em pH 5-6 com Zn evita as dificuldades na titulação das TR na presença de oxalatos.<sup>[405]</sup> Em pH 7-8  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  podem ser mascarados por ácido sulfossalicílico, enquanto tiouréia seletivamente mascara  $Cu^{2+}$ .<sup>[406]</sup> Ácido sulfossalicílico mascara Th em pH 5.<sup>[406]</sup> Em pH 10 untiol pode mascarar Zn, Cd, Mg, Pb, Sn, Bi, Ga e In na titulação das TR com EDTA, fazendo-se a titulação de retorno do excesso de EDTA com  $Mg^{2+}$  e preto de eriocromo T (EBT) como indicador.<sup>[407]</sup>

Escândio pode ser titulado com EDTA em pH 1,8-2,2, seguido das TR a pH mais alto.<sup>[408]</sup> De modo semelhante, Th e Sc são determinados com DPTA ou TTHA em pH 2,5-3,5, seguidos das TR em pH 5-6.<sup>[409]</sup> Esta diferença de pH na estabilidade dos complexos tem sido usada para a determinação das TR adicionando-se EDTA e titulando-se o excesso a pH 2 com  $FeCl_3$  e ácido sulfossalicílico como indicador, ajustando-se depois o pH a 4,5-6,0 e determinando-se as TR com EDTA e xilenol orange.<sup>[410]</sup> Pode-se encontrar seletividade nas titulações das TR fazendo-se a mascaração com fluoreto, portanto, deslocando-as dos seus complexos TR-EDTA. Isto evita a necessidade de sua separação da maioria dos metais de transição. Titulação de retorno com Zn e xilenol orange após adição de excesso de EDTA dá o conteúdo total dos metais das TR, incluindo-se os metais pesados e ferro. Subseqüente adição de fluoreto de amônio libera o EDTA dos complexos TR-EDTA, seu conteúdo sendo titulado com a posterior adição de  $Zn^{2+}$ . Cátions que interferem, como Zr e Th, podem ser determinados em soluções mais ácidas, usando-se também fluoreto como íon deslocador. Outra alternativa é mascarar as TR com oxalato.

Usou-se acetilacetona para mascarar Al na titulação de Ce-III e La a pH 5,0-5,5 com DTPA-xilenol orange; usou-se ácido ascórbico para reduzir Ce-IV.<sup>[411]</sup> Na titulação de Lu em liga Al-Lu usou-se ácido sulfossalicílico como agente mascarador de Al.<sup>[412]</sup>

Um estudo das propriedades cinéticas e termodinâmicas dos complexos TR-EDTA foi apresentado por Betts e colaboradores.<sup>[413]</sup> Estes autores estudaram radioquimicamente os equilíbrios de complexação das TR com EDTA e confirmaram a formação de espécies estequiométricas na razão de 1:1 TR com EDTA, constatando a formação de anéis de cinco membros, estrutura hexadentada com completa exclusão de água, do La ao Gd. Estudaram, ainda, a cinética de troca entre os íons simples e os complexos de La, Nd, Dy e Yb com EDTA.

Tsee e colaboradores<sup>[414]</sup> apresentaram métodos para a síntese de poliamino carboxilatos de terras-raras, entre eles os derivados dos ácidos bis(3-aminopropil)éter-N,N,N',N'-tetraacético e acetato de bis(3-bis(carboximetil)-amino-propil)-metilamônio. Mediram as constantes de formação dos ânions destes complexos e discutiram os efeitos do tamanho do anel nas constantes de estabilidade dos

complexos e a seletividade na separação de lantanídeos/actinídeos. Apresentaram, ainda, os fatores de separação para vários pares de TR.

Hafez<sup>[415]</sup> estudou a complexação do cério pelo ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA). Cério-III em meio aquoso, na ausência de agentes complexantes, acha-se como  $Ce^{3+}$  até pH 5,2.<sup>416</sup> A formação de hidróxido de cério a pH 7,5 para concentração  $10^{-2}M$  Ce é precedida das espécies hidrolisadas como  $Ce_2(OH)_2^{4+}$ .<sup>[417]</sup> O hidróxido dá, na presença de ar, uma mistura de composição  $2 Ce(OH)_4 \cdot Ce(OH)_3$ , que se oxida a  $Ce(OH)_4$  com o envelhecimento, e mais rapidamente se o pH for elevado. O cério tetravalente é bem mais ácido que Ce-III. Ele existe em soluções aquosas ácidas sob a forma catiônica  $Ce(OH)^{3+}$  amarelo e  $Ce(OH)_2^{2+}$  laranja.<sup>[418]</sup> O hidróxido amarelo claro é precipitado mesmo em pH 1 até em meio sulfúrico. Os autores mediram os espectros do complexo Ce-III/DTPA a pH 3,5. A totalidade do Ce-III já está complexada com DTPA a partir de pH 3,5. Mediram-se os complexos em 298nm. O espectro de Ce-III, não complexado, apresenta máximos em 212, 222, 240 e 252nm, o que está de acordo com a literatura.<sup>[419]</sup> Os quelatos com DTPA e Ce-III dão máximos em 270 e 298nm. O espectro de absorção das soluções sulfúricas de Ce-IV apresenta máximo em 320nm. Os estudos com DTPA permitem concluir que o pH ótimo para a formação do complexo é 2,5. Contudo, as soluções de Ce-IV oxidam o complexante e se reduzem a Ce-III. Assim, conclui-se que é melhor medir o complexo Ce-III/DTPA. Conclui-se, ainda que, Ce-III forma dois complexos solúveis e estáveis com DTPA entre pH 3,5 e 9, com razões Ce/DTPA de 2:1 e 1:1. Os log das constantes de estabilidade,  $K'$ , são, respectivamente, 15,7 e 20,3. Cério-IV forma um complexo na razão Ce/DTPA 1:1 e pH 2,5 (log  $K'$  22,06). O complexo é reduzido pelo DTPA e dois fatores contribuem favoravelmente para este efeito: aumento do pH e aumento da concentração do quelante.

Estudos de complexação de Ce-III e Ce-IV com os ligantes EDTA, BAETA, TTHA e desferral indicaram que os complexos de Ce-IV são instáveis e são reduzidos a Ce-III em todos os pH's. Já os complexos com Ce-III apresentaram os seguintes resultados:

Quelante	pH de Formação	Razão Molecular	Máx. Abs. (nm)	Log K	Log K'
EDTA	2,8	1:1	270	6,20	14,8 0
BAETA	3,0	1:1	290	4,15	16,90
TTHA	3,8	2:1	280	10,20	15,45
Desferral	6,0	2:3	443	18,25	18,25

#### 4. SEPARAÇÃO E FRACIONAMENTO

A separação e o fracionamento das terras-raras apresentam-se como um largo espectro de aplicações de variadíssimas técnicas, e as opções são muitas.

De um modo geral, pode-se organizar essas técnicas seguindo o esquema:

##### A) Precipitação

###### 1. Formação de sais

Ex.: sulfatos duplos, nitratos duplos, carbonatos, oxalatos

###### 2. Diferenças de basicidade

Ex.: sais básicos e hidróxidos

##### B) Cristalização

###### 1. Sais iônicos simples

###### 2. Sais duplos

###### 3. Sais complexos

##### C) Reações acompanhadas de variação de valência

###### 1. Oxidação seletiva

###### a) sistemas solvatados

###### b) sistemas anidros

###### 2. Redução seletiva

###### a) sais

###### b) formação de amálgamas

##### D) Reações térmicas

###### a) fusão

###### b) volatilização

##### E) Extração por solventes

##### F) Troca iônica

##### G) Quelação

##### A) Precipitação

A principal diferença entre cristalização e precipitação está fundamentalmente no produto de solubilidade, por exemplo, o PS do sal. O princípio do PS, contudo, não leva em conta a velocidade

da reação; ele simplesmente estabelece que se o PS não for excedido a precipitação não ocorre. A formação do precipitado pode ser vista como a retirada de um dos produtos da reação e, se o precipitado for absolutamente insolúvel, deve-se admitir que, após um certo tempo, a reação será completa e a precipitação absoluta é atingida. Mesmo nesta situação hipotética, a velocidade da reação se torna muito pequena no final da precipitação, pois a velocidade da reação é proporcional às concentrações dos reagentes.

A precipitação é um procedimento feito para vários propósitos, entre eles produzir uma forma conveniente para pesagem, separar um íon numa forma que pode ser tratada para a determinação gravimétrica ou titrimétrica e remover um íon interferente antes da determinação de outro íon.

A precipitação de hidróxidos e sais básicos deve ser vista como relacionada à basicidade. Por princípio, os materiais mais básicos terão cátions grandes e carga pequena. Na Tabelas 6 e 7, estão os produtos de solubilidade das TR e os pH's de precipitação dos hidróxidos.

##### B) Cristalização

A distinção entre cristalização e precipitação está no tipo de sal. Precipitação normalmente implica na reação de dois ou mais sais solúveis para produzir um outro, que é menos solúvel do que qualquer um da mistura. Na cristalização o sal é retirado da solução concentrada por diminuição do volume do solvente, por evaporação ou variação de temperatura. Há processos de separação nos quais se torna necessária pequena variação das propriedades físicas, por exemplo, na cristalização fracionada das TR mais pesadas como sulfatos duplos. Mas são exceções à regra geral, e dão sais que geralmente são mais solúveis a frio do que a quente.

Outros tipos de cristalização são conseguidos por evaporação, por inoculação ou por adição de um não-solvente. Um exemplo deste último tipo é a cristalização dos nitratos duplos pela adição de ácido nítrico para diminuir a solubilidade das frações de cabeça. Mesmo assim, ele é mais um exemplo de formação de complexos ou efeito do íon comum (nitrato) do que de diluição em não-solvente. A utilidade de cristalização fracionada para a separação das TR é devido ao fato de que os sais correspondentes usualmente são isomorfos e capazes de formar cristais mistos. No caso de, por exemplo, dois sais não serem isomorfos, então a cristalização fracionada permite apenas a separação do menos solúvel ou mais abundante. Com os sais isomorfos é possível orientar uma separação com cuidado para separá-los num estado de boa pureza, passo a passo, na ordem de suas solubilidades. Teoricamente prediz-se que, para uma boa separação, todas as frações intermediárias devem ter aproximadamente o mesmo tamanho e os líquidos devem ser um terço do volume dos cristais. É aconselhável a adição deliberada de um "elemento separador", escolhido com o critério de solubilidade ou raio iônico de modo a ocupar uma posição intermediária entre duas TR de difícil separação. Por exemplo, na separação de La-Pr pelo fracionamento de nitratos duplos de amônio, adiciona-se uma certa quantidade de Ce-III. Como o cério é interpolado entre La e Pr, o fracionamento deve ser continuado até que a fração central seja cério de boa pureza, obtendo-se frações contendo La e Ce, Ce puro e Ce-Pr. Depois o cério pode ser separado das duas frações gerando concentrados de La e Pr de boa pureza. Outro exemplo clássico é a separação Gd/Terras Ítricas pela adição de Bi<sup>3+</sup> como elemento separador na cristalização dos nitratos duplos de TR e Mg, separando bem o Gd. Essa mesma idéia é atualmente muito empregada no fracionamento das

TR por troca iônica.

### C) Reações acompanhadas de variação de valência

Oxidação e redução. Este assunto foi rapidamente tratado (pág. 7 a 12).

### D) Reações Térmicas

A decomposição térmica dos sais, de modo geral, relaciona-se também com a basicidade. O sal menos básico é o primeiro a se decompor termicamente. A decomposição pode chegar ao sal básico ou ao óxido. O produto final pode ser lixiviado com água ou com ácido. Um exemplo clássico é a fusão dos nitratos para separar La do "didímio", aplicada depois também para a separação Er/Y. Já a separação Y/Tb não foi bem sucedida. Pode-se usar  $\text{KNO}_3$  para abaixar a temperatura de fusão e de decomposição. A decomposição dos nitratos se dá na ordem: Th, Ce-IV, Sc, Yb, Tm, Er, Ho, Tb, Y, Sm, Gd, Nd, Pr, La. Nitrato de cério-III se decompõe em baixa temperatura, provavelmente com a formação do nitrato básico como produto intermediário. A temperatura de decomposição do nitrato de cério é tão baixa que ele se separa puro das outras TR. Uma boa separação do lantânio se consegue por fusão com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .<sup>[420]</sup> A decomposição dos sulfatos de TR, embora não tão favorável como a dos nitratos, foi estudada por Wohler e Grinzweig.<sup>[421]</sup> Geralmente se formam os sais básicos, embora se afirme que o  $\text{CeO}_2$  se forma mesmo a  $780^\circ\text{C}$ .

Moss e Morgan<sup>[422]</sup> mostraram que pela sublimação fracionada dos acetilacetatos é possível separar tório e escândio. Várias tentativas já foram feitas para a separação de TR pela volatilização dos cloretos anídeos. A própria abertura da monazita pela reação com cloro e carvão já foi feita por Drossbach<sup>[423]</sup>, em 1895, com parcial separação das TR. Vickery<sup>[423]</sup> estudou a separação de TR pela volatilização dos cloretos anídeos sob vácuo, conseguindo bons resultados, porém numa escala pequena.

A decomposição térmica dos nitratos permite a separação de Y do Er e de Yb do Lu. Na separação La/Pr com fusão de nitratos alcalinos o Pr é oxidado ao óxido superior, insolúvel, sendo o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , mais solúvel, removido pelo tratamento com solução saturada de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Geralmente se usa mistura dos nitratos das TR com  $\text{KNO}_3$  ou  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  juntos; a mistura equimolar destes dois sais funde a  $231^\circ\text{C}$ . Por exemplo, cério é separado de La e didímio, formando o  $\text{CeO}_2$ , separado por lixiviação com água. O nitrato de cério-III se decompõe a  $200^\circ\text{C}$  e a mistura  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  se decompõe a  $300^\circ\text{C}$ . Ítrio e tório podem acompanhar o cério. Também na fusão dos nitratos as TR seguem a ordem de sua basicidade, podendo-se, assim, separar cério da demais TR, separar La de Pr e obter pequenas quantidades de La puro. No passado usou-se também  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  em mistura com os nitratos de TR ou mesmo em mistura com os hidróxidos de TR. O nitrato de amônio tem ponto de fusão no intervalo 120 -  $140^\circ\text{C}$ .

Trabalhos anteriores mostraram que a solubilidade dos hidróxidos de TR em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  fundido permite separações limpas de La das demais TR. Também este tipo de separação se mostrou boa para a resolução Er/Y. Marsh estudou este tipo de separação fazendo fusões de nitrato de sódio e

potássio a  $300 - 500^\circ\text{C}$ , obtendo boa separação do par La/Pr com a adição de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Hopkins e colaboradores<sup>[431]</sup> dissolveram  $\text{La}_2\text{O}_3$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  fundido a  $170^\circ\text{C}$  e constataram que os óxidos de La e Nd se dissolvem bem mais que os óxidos dos elementos menos básicos, que se dissolvem incompletamente. Aqui também, a ordem de solubilização dos hidróxidos de TR em nitratos fundidos segue a ordem de basicidade da série, embora não com tanta precisão. Para se ter uma idéia, a fusão de 5 gramas de  $\text{R}(\text{OH})_3$  em 10 gramas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a  $130^\circ\text{C}$  durante cinco minutos apresentou os seguintes resultados:

Elemento	Insolúvel (g)	Solúvel (g)
La	2,60	2,39
Pr	3,35	1,65
Nd	3,40	1,58
Sm	3,58	1,42
Yb	3,36	1,62
Ce-IV	4,52	0,50

A separação das TR de outros elementos pode ser feita eficientemente pela precipitação dos oxalatos ou fluoretos. O fracionamento individual é feito por extração com solvente ou troca iônica, o que já é feito comercialmente em grande escala. Cério e európio geralmente são removidos primeiro. Usualmente cério é oxidado e sua remoção feita por precipitação, incluindo-se a precipitação do iodato de cério-IV em meio nítrico, o qual é insolúvel em  $\text{HNO}_3$  6M; Ce-IV pode também ser separado por extração com solventes em meio nítrico. Európio usualmente é removido após redução a  $\text{Eu}^{2+}$  e precipitação como  $\text{EuSO}_4$ , muito pouco solúvel.

Apenas Eu-III é reduzido com zinco metálico e recuperado como sulfato divalente em meio clorídrico. Na prática é possível obter traços de európio co-precipitado com sulfato de bário e depois o precipitado lixiviado com um oxidante, o európio passando novamente a  $\text{Eu}^{3+}$ , solúvel, enquanto o  $\text{BaSO}_4$  continua insolúvel. Esse método já havia sido descrito em 1935.

Separações comerciais envolvendo a oxidação seletiva são limitadas ao Ce-IV. Essas separações, as quais são fundamentadas na diminuição da basicidade no estado tetravalente, incluem a oxidação anódica ou química com bromato, água oxigenada, cloro, seguida pela quase completa precipitação do Ce-IV. Outra alternativa é a extração seletiva, por exemplo, com TBP, sendo o cério revertido por redução, deixando, por exemplo, tório na fase orgânica.

A escolha de qualquer técnica de separação deve levar em conta também os fatores de separação. De um modo geral, são reconhecidos os seguintes valores:

<u>Técnica</u>	<u>Fatores de Separação</u>
Precipitação ou Cristalização	1,1 a 5
Extração por Solventes	1,1 a 5
Troca Iônica	1,1 a 10

Os métodos de separação dependem da natureza dos constituintes presentes. Antes de se considerar a separação individual das TR, é conveniente destacar os métodos para a sua separação como um grupo. Escândio e ítrio são quimicamente muito semelhantes às TR, razão pela qual são separados juntamente com as TR. Usualmente são encontrados também urânio e tório, de interesse para a tecnologia nuclear. Como urânio interfere no trabalho posterior, é praxe separá-lo primeiro. Isso poderá ser feito, por exemplo, com extração por solventes e mesmo por meios mais convencionais.

Após separação do grosso dos elementos interferentes, pode-se separar as TR como um grupo usando-se precipitações de hidróxido, fluoreto, carbonato, oxalato e, no caso do cério, até iodato.

Dos vários reagentes que podem ser usados para precipitar as TR, ácido oxálico, ácido fluorídrico, hidróxido de sódio e hidróxido de amônio têm sido usados em larga escala.

#### Precipitação como Hidróxidos

A precipitação dos hidróxidos de TR é útil para a separação de cálcio e magnésio. Em situações especiais, o tratamento com NaOH ou KOH serve para a transformação de sais como oxalato, fosfato e fluoreto nos hidróxidos correspondentes e eliminação dos citados ânions, com o que se solubilizam depois as TR. Elementos como V, W, Mo, As, Al e Zn, que formam compostos aniônicos solúveis, são também razoavelmente separados das TR.

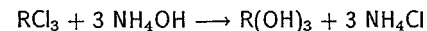
Como hidróxidos, as TR se comportam um pouco diferentemente dos hidróxidos dos elementos trivalentes, como Fe e Al. As TR são bases relativamente mais fortes do que Fe e Al, e seus hidróxidos são consideravelmente mais solúveis em meio quase neutro. Enquanto Fe e Al são quantitativamente precipitados em pH 6,5, para precipitar quantitativamente o La é necessário pH 10 ou maior.

A gradação em basicidade das TR na série La-Lu é considerável. Devido à diminuição dos raios iônicos com o número atômico, a basicidade e a solubilidade dos hidróxidos diminuem na mesma direção. Embora qualitativamente La tenha sido descrito como comportamento próximo do cálcio em sua basicidade, e Lu se aproxime do Al, o real espalhamento não é muito grande. O início da precipitação das TR como hidróxidos varia de pH 6,3 para Lu a pH 7,8 para La.<sup>[424]</sup> Na prática, a precipitação completa do lantânio como hidróxido pode ser conseguida somente em solução francamente alcalina. Não se consegue uma precipitação completa em soluções tamponadas com cloreto de amônio e levemente alcalina, como é prática para a precipitação dos hidróxidos de Al e Fe para sua separação de Ca e Mg. Um procedimento razoável para a separação de Mg e Ca das TR é tornar a solução final com um excesso de 10% (volume) em NH<sub>4</sub>OH concentrado. Mesmo assim, alguns traços de La escapam à precipitação.

De um modo semelhante, a separação de Th das TR baseia-se na diferença de basicidade e nos produtos de solubilidade dos hidróxidos. Tório é quase completamente precipitado a pH 4,5. Contudo, a diferença de basicidade entre Th e TR é suficiente para ser completa em uma única operação, devendo a precipitação ser repetida. Quando apenas as TR leves estão presentes ou predominantes, duas precipitações geralmente são adequadas. Não é o caso se Y e TR pesadas estão presentes em quantidades consideráveis. Elas mostram maior tendência de serem co-precipitadas e as condições para sua separação completa ainda não estão bem definidas.

Os hidróxidos de TR, como os de Fe e Al, tendem a ser gelatinosos e de difícil filtração. Geralmente, uma precipitação lenta de soluções quentes seguida de um período de digestão em temperatura próxima do ponto de ebulição produz um precipitado tratável. Contudo, as evidências são claras, de que a separação de Ca das TR é muito melhor se a precipitação e a digestão forem feitas à temperatura ambiente.<sup>[425,426]</sup> Na precipitação das TR deve-se também usar solução de hidróxido isenta de carbonato. Para remover fosfato, fluoreto, chumbo, zinco e alumínio, a precipitação deve ser feita com NaOH ou KOH, usando-se um excesso de 10% (massa/volume) de hidróxido, e de preferência aquecer, digerir, diluir, filtrar e lavar o precipitado com NaOH 20g/l.

A passagem de uma corrente de NH<sub>3</sub> por arraste com ar e introdução na solução de TR é uma prática usada há muitos anos. Sabe-se que La é o mais básico das TR, e esta característica é o princípio dos procedimentos mais eficientes para sua separação de outras TR e purificação. Bowles e Partridge<sup>[427]</sup> concluíram que os métodos de basicidade são aplicáveis somente à separação de La e Ce-IV. Prandt e colaboradores estudaram o fracionamento com amônia recomendando que o equilíbrio:



podia ser deslocado por filtração, sugerindo assim filtrações em determinados intervalos. Esses autores estudaram também o fracionamento com íons divalentes que podem fixar parte da amônia. Assim, Rauchenberger e Prandt<sup>[428]</sup> indicaram que as condições ótimas de separação do lantânio eram com a adição de nitrato de cádmio para alcançar uma razão molar TR-Cd de 3:2, fazendo-se a precipitação próximo de 100°C, mantendo-se uma concentração de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 3-4M e adicionando-se NH<sub>4</sub>OH 1%. Recomenda-se precipitar em cada fração 5% das TR, para diminuir a adsorção nos precipitados. Por essa técnica se consegue lantânio de boa qualidade, sendo ele recuperado no filtrado. A desvantagem do método de Prandt é a excessiva diluição da solução de TR. Tromble<sup>[429]</sup> contornou essa desvantagem na separação das TR pesadas do grupo do Y borbulhando ar através de NH<sub>4</sub>OH e depois na solução das TR. Esta técnica, além de evitar a diluição, faz um bom controle de pH e obtém precipitado denso, facilmente filtrado. Melhor ainda, dispensa o uso de cádmio.

Num exemplo prático, uma mistura de TR proveniente da monazita, após a remoção da maior parte de cério, foi submetida à precipitação de sulfatos duplos para a retirada das TR pesadas. Os óxidos obtidos em seguida apresentaram a seguinte composição percentual: CeO<sub>2</sub> (1), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (46), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36,5), Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,5), outros (2). Quanto mais diluído o NH<sub>3</sub>, melhor o fracionamento e a filtração. Usando-se NH<sub>3</sub> retirado de uma solução de NH<sub>4</sub>OH 10g/l com corrente de ar, fizeram-se dez precipitações em frações de 10% dos óxidos em cada uma. Obteve-se La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 98-99%.

#### 4.1 - Separações Via Sulfatos Duplos

Como já mencionado, por princípio, o fracionamento pode ser iniciado com a precipitação dos sulfatos duplos. O Grupo do Cério (Ce, La, Pr, Nd, Sm) é tido como insolúvel e o Grupo do Ítrio (Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), solúvel, fica em solução. Traços dos elementos do Grupo do Ítrio passam para o precipitado do Grupo do Cério. O grupo do meio, i. e., Grupo do Téribo (Tb, Eu, Gd) se divide entre o precipitado do Grupo do Cério e o filtrado do Grupo do Ítrio. Uma separação do La das outras TR poderá ser conseguida se se remove o cério primeiro.

Quando se precipitam os sulfatos duplos de TR e K, o Grupo do Téribo tende a ficar no Grupo do Cério, i. e., a maior parte das terras do Grupo do Téribo co-precipitam no Grupo do Cério. Por outro lado, a cristalização dos sulfatos duplos de TR e Na deixa a maior parte das TR do Grupo do Téribo no filtrado junto com Grupo do Ítrio e um pouco de Nd e Sm. Pode-se também precipitar os sulfatos duplos de TR e  $\text{NH}_4^+$ . Há pesquisadores que preferem fazer a precipitação a quente, mas pode-se precipitar o Grupo do Cério à temperatura ambiente. Cuidado especial é tido com o cério. Muitos autores preferem removê-lo primeiro, para depois precipitar os sulfatos duplos. Justifica-se este raciocínio pelo fato do cério tender a ficar em todas as frações. Pode-se cristalizar os sulfatos duplos a partir de soluções neutras ou levemente ácidas, meio nítrico ou clorídrico, recomendando-se uma concentração na solução original de 100g  $\text{R}_2\text{O}_3$ /l. Em certas condições de acidez, o sulfato de tório permanece na solução, podendo assim ser separado das TR.

#### 4.2 - Separações Via Nitratos Duplos

A solubilidade das TR em  $\text{HNO}_3$  concentrado (d 1,3-1,5) diminui com o Z crescente, a solubilidade mínima passa pelo Gd e depois cresce novamente. No passado já foi usada para separar o Gd do Y, este permanece na solução. Os nitratos duplos podem ser cristalizados com  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{Mn}^{++}$ . A ordem de solubilidade é inversa à dos sulfatos duplos. Por exemplo, lantânio forma nitratos duplos de amônio e magnésio, mais dificilmente solúveis que as terras céricas; portanto, ele pode ser separado com relativa facilidade.

Embora uma técnica já antiga, vez por outra ressurge na literatura: Ishii e colaboradores<sup>[430]</sup> estudaram a separação de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb e Y via nitrato de lantânio e amônio. Estudaram também a alimentação de cério como impureza no sal duplo de lantânio, por variação de valência.

#### 4.3 - Separações por Extração com Solventes

Os processos de extração por solventes têm sido submetidos a considerável renovação de interesse e extensão de suas aplicações. Isso se deve ao fato de que a separação por partição líquido-líquido usa as diferenças nos coeficientes de distribuição, sendo realmente factível de aplicação em sistema contínuo ou procedimentos em contracorrente. Em parte também por causa do grande número de compostos covalentes organometálicos conhecidos, muitos dos quais são imediatamente solúveis em líquidos orgânicos e insolúveis ou pouco solúveis em água. De um modo geral, é possível aplicar o processo de extração por solventes para a retirada quantitativa de uma espécie, ou então a separação da maior quantidade de um constituinte interferente numa mistura.

A extração de sais inorgânicos de soluções aquosas por meio de um líquido orgânico imiscível é um procedimento clássico, o melhor conhecido e mais largamente praticado, tendo sido a extração de muitos sais com éter dietílico,<sup>[432]</sup> em particular a extração de grandes quantidades de cloreto férrico antes da determinação de outros cátions. Uma longa lista de pesquisadores, de lá para o presente, estendeu o número de solventes orgânicos que se prestam à extração, entre eles: ésteres, éteres, álcoois, aminas, compostos fosforados e ácidos carboxílicos. Por exemplo, a extração do nitrato de urânio em soluções de pH maior que 4 com éter dietílico é um processo mais que centenário (Péligot, 1842) e foi muito usado. A extração é favorecida pelo excesso de  $\text{NO}_3^-$  e por maior concentração de  $\text{HNO}_3$ .

Muitos complexos organometálicos são solúveis em solventes orgânicos, o que contribui para aumentar muito o espectro de aplicação de extração por solventes.

Os fatores que governam a extração de complexos metálicos em solventes orgânicos estão bem estudados e têm sido periodicamente revistos.<sup>[433,434,435]</sup> Em muitos casos existe suficiente informação quantitativa para que se possam divisar novos métodos a partir das constantes de extração tabuladas, ou dos valores de  $\text{pH}_{1/2}$  (pH no qual o metal é distribuído igualmente entre as fases aquosa e orgânica) sob condições experimentais definidas.<sup>[435]</sup> A eficiência de separação de outras espécies pode ser melhorada pelo uso de agentes mascarantes, como ácidos aminopolycarboxílicos, cítrico e tartárico, os quais formam complexos estáveis, solúveis em água e não extraíveis com os cátions potencialmente interferentes ou indesejáveis. Um tratamento quantitativo para a mascaramento em extração por solventes foi feito por Ringbom<sup>[436]</sup> e Stary.<sup>[435]</sup>

Os solventes orgânicos geralmente extraem moléculas neutras ou pares iônicos. A solubilidade de um metal ou seu complexo nas fases aquosa e orgânica pode servir de orientação para a extração. Os melhores resultados são obtidos quando os complexos são quase insolúveis em água mas prontamente solúveis na fase orgânica.

Cita-se a formação de sais simples com reagentes lipofílicos, como por exemplo, a extração de TR por ácido butírico em clorofórmio, (pH 4,0-5,5) e ácido sulfossalicílico deve mascarar Al, Fe, Nb, Sn, Ta, Ti e Zr e impedir sua extração.<sup>[437]</sup> Acetilacetona,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ , extrai muitos metais, dissolvidos nela mesmo ou em outros solventes orgânicos. Por exemplo, lantânio e escândio são extraídos.

Compostos orgânicos fosforados, como o fosfato de tri-n-butila (TBP) são muito divulgados como extratores, freqüentemente dissolvidos em solventes inertes como diluentes, são imiscíveis em água, porém, são capazes de deslocar moléculas de água que rodeiam os complexos neutros do metal para formar espécies que podem ser transferidas para a fase orgânica.

A extração das TR por solventes orgânicos vem se destacando cada vez mais. Prof. Werner Fischer,<sup>[438]</sup> um pioneiro no estudo das TR, relata um fato interessante. Em 1930, ele e um pequeno grupo decidiram examinar a química de separação para o enriquecimento dos elementos e se surpreenderam ao constatar que haviam apenas alguns casos descritos por extração com solventes. Já nessa época despontavam as vantagens do método, como por exemplo, rapidez, ausência de adsorção no processo, trabalho em temperatura ambiente, processo repetitivo de fácil operação.

era realmente possível separar as TR por extração com solventes usando vários sistemas. Fischer cita dois exemplos desses estudos:

- a) um procedimento de extração com 25 estágios empregando razão de partição 90/10 para fracionar  $Gd(NO_3)_3$  e  $Sm(NO_3)_3$  com éter dietílico resultou em óxidos finais  $Gd_2O_3$  99,5% puro e  $Sm_2O_3$  90% puro;
- b) o uso de tiocianato melhorou a separação das TR pesadas e a separação Sc/TR.

As investigações foram interrompidas durante a Segunda Guerra com os laboratórios destruídos. Neste mesmo tempo Spedding e seu grupo desenvolviam intensas atividades para o fracionamento das TR individuais nos Estados Unidos. Contudo, a separação por partição não recebeu a devida atenção entre 1940 e 1951, com apenas algumas publicações sobre o assunto. O incentivo chegou mesmo com o uso do TBP, quando então iniciaram-se as publicações em número cada vez maior sobre esse agente exterior.

#### 4.3.1 - Álcoois

Os álcoois de cadeias longas podem ser usados para a extração líquido-líquido. A extração dos nitratos de TR por álcool hexílico aumenta na ordem  $Ce < La < Pr < Nd < Sm$ .<sup>[439]</sup> Appleton e Selwood<sup>[440]</sup> estudaram o fracionamento de TR baseado na extração seletiva de seus tiocianatos em álcool butílico. Os fatores de separação são baixos, por exemplo, para Nd/La é apenas 1,06. O processo só terá êxito se feito em contracorrente e um número grande de estágios. As TR são extraídas razoavelmente por 1-pentanol de soluções aquosas contendo  $NH_4SCN$ . Contudo, a extração é muito mais eficiente para o tório, podendo este ser separado das TR totais.<sup>[441]</sup>

#### 4.3.2 - Cetonas

Especialmente de interesse para a extração das TR são as 1,3-dicetonas. A extração das TR com acetilacetona aumenta com a diminuição da acidez. A solubilidade dos acetilacetatos de TR na acetilacetona aumenta com o Z, resultando uma linha reta quando o log da solubilidade é graficado em função dos raios iônicos. Porém a taxa (%) de extração das TR não varia regularmente na série.<sup>[442]</sup> A extração dos acetilacetatos de TR em contracorrente é dificultada e complicada pelo fenômeno de hidrólise. Para se evitar este fato, recomenda-se excesso de acetilacetona, o que diminui a extração. Adição de um pouco de metanol melhora a taxa de extração, porém, não melhora os fatores de separação.<sup>[443,444]</sup> Albinsson e colaboradores<sup>[445]</sup> estudaram a distribuição de traços de TR leves (La, Nd, Sm e Eu) entre  $NaClO_4$  1M e benzeno, a 25°C, em função do pH e da concentração de acetilacetona. Variaram o pH nos valores 3 a 9 e a concentração de acetilacetona entre 0,1 e 4,0M. Os autores indicam as constantes de equilíbrio.

#### 4.3.3 - Tenoiltrifluoroacetona (TTA)

A TTA, massa molecular (MM) 222, é um sólido cristalino, que se funde a 42,5-43,2°C e, é um dos melhores representantes de um grupo de betadiconas fluoradas,  $X-COCH_2-CO-CF_3$ . O grupo trifluorometil foi introduzido para aumentar a acidez da forma enol de modo que pudessem

ser feitas extrações de soluções de baixo pH. Embora a reatividade da TTA com íons metálicos seja, de maneira geral, parecida com a de acetilacetona e outras beta-dicetonas, ela se mostrou muito conveniente na extração de actínídeos e alguns lantanídeos. Pode ser usada dissolvida em benzeno ou tolueno, especialmente com propósitos analíticos, pois seu custo é elevado. Seguem-se alguns exemplos de extrações para os elementos das TR:

Elemento	pH de extração	TTA/benzeno	Referência
Sc-III	1,5	0,5	[446]
Y-III	> 6,0	0,02	[447]
Eu-III	> 3,4	0,2 (tolueno)	[448]
Yb-III	> 3,4	0,2 (tolueno)	[448]
La-III	> 4,5	0,2	[449]

Zakareia e colaboradores<sup>[450]</sup> estudaram a extração de Eu-III e Zn-II por tenoiltrifluoroacetona e óxido de trifenilfosfina ( $Ph_3PO$ ) em clorofórmio a partir das soluções aquosas de percloratos. Estudaram o efeito de sinergismo (fator de sinergismo) para os adutos que se formam, de estequiometria  $Zn(TTA)_2L$  e  $Eu(TTA)_3L_2$ . Acertaram o pH com ácido acético-acetato de sódio para 5,2 (Zn) e 3,5 (Eu). Os autores concluíram que o agente  $Ph_3AsO$  é mais eficiente como sinergista do que  $Ph_3PO$ . Atribuíram este fato principalmente às diferenças na basicidade dos óxidos correspondentes. O trabalho foi feito em microescala, com os respectivos traçadores radioativos, equilibrando-se a fase aquosa com igual volume de fase orgânica.

Bronaugh e Suttle<sup>[451]</sup> descreveram os resultados da quelação de TR com TTA e apresentaram dados para os lantanídeos, Sc, e Y, exceto Er. Descreveram um procedimento para a separação fracionada de Ce/La e Y/Ce. Obtiveram fatores de separação para TTA 0,5M: Ce/La 6,3, Gd/Sm 1,19, Sm/Pr 10,4 e Y/Ce 110. Os autores apresentaram as constantes de equilíbrio para as TR e desenho para uma unidade contínua de extração, usando TTA/benzeno. Verificaram também a tendência maior de quelação, num dado pH, à medida que aumenta o Z. Verificaram ainda que a quelação aumenta com a concentração de TTA para um determinado pH.

A extração com TTA é usada apenas para traços ou pequenas quantidades devido à baixa solubilidade dos quelatos de TR em solventes orgânicos. As TR são extraídas em pH acima de 4. Th, U, Sc e Zr são extraídos em pH menor que 1,5. Assim, é possível extrair primeiro aqueles elementos em pH 1,5 e depois extrair as TR em pH acima de 4,5. As TR podem ser revertidas em ácido 1M.

#### 4.3.4 - Quinalizarina (1,2,5,8-tetraidroxiantraquinona)

Este reagente tem interesse para finalidades analíticas. É um sólido cristalino, vermelho, insolúvel em água, solúvel em álcalis e ácido sulfúrico. É levemente solúvel em álcool e pode ser usado em solução 0,1% em etanol. Forma complexos com as TR, incluindo-se Sc, e muitos outros cátions, portanto, não é seletivo. Os complexos de Sc-quinalizarina podem ser extraídos em acetato de etila ou álcool isoamílico, tendo sido usado para a separação de Sc em várias situações.<sup>[452]</sup>



#### 4.3.5 - Morina (3,5,7,2,4.pentaidroxiflavona)

Também de interesse mais analítico do que preparativo, a morina, um sólido de PF 285°C, insolúvel em água, mas solúvel em etanol, acetona e álcalis, reage com vários metais em meio ácido, entre eles Ce-III e Sc-III, cujos complexos podem ser extraídos em álcoois butílico, amílico e cicloexílico.<sup>[453]</sup>

#### 4.3.6 - Oxina

Este reagente, 8-quinolinol (oxina), é um sólido branco, cristalino, MM 145, PF 74-76°C, quase insolúvel em água e éter, mas bem solúvel em etanol, clorofórmio, benzeno e soluções aquosas de ácidos minerais, e é bastante divulgado como agente extrator. Geralmente pode ser usado em solução 1% (0,07M) em clorofórmio, sendo sensível à luz solar direta, devendo ser estocado em frascos de cor âmbar e de preferência em refrigerador. Sua popularidade é devida ao fato de reagir com pelo menos 43 metais.<sup>[454]</sup> De modo geral, são os mesmos metais que precipitam com hidróxido de amônio. Os quelatos divalentes e trivalentes têm as fórmulas gerais  $M(C_9H_6ON)_2$  e  $M(C_9H_6ON)_3$ , respectivamente. O quelato de cério é  $Ce(C_9H_6ON)_4$ .<sup>[455]</sup> Assim, a oxina não é um extrator seletivo. A extração de Ce-III é feita em pH 9,9-10,5,<sup>[456]</sup> Nd-III e Er-III são extraídos em pH 8,5.<sup>[457]</sup>

Contudo, a extração pode ser feita para grupos de elementos pelo controle cuidadoso de pH ou outra variável que controla o processo, o que exige vários estágios de extração, especialmente para resolver os elementos adjacentes. Na extração das TR com oxina-clorofórmio, as TR pesadas começam a ser extraídas em pH 4, mas não são extraídas totalmente até atingir pH 7, enquanto as TR leves começam a ser extraídas em pH 6, mas não são completamente extraídas enquanto não atingir pH 9,5-10,0. A oxina extrai, entre outros, Th, Fe-III, Ti-IV, Zr-IV, U-VI e Sc-III completamente em pH 4,2. À medida que o pH sobe, as TR começam a ser extraídas, e sua extração, como vimos, é completa em pH 10.

Taguchi e Freiser<sup>[458]</sup> estudaram a extração das TR com 2-metil-8-quinolinol em clorofórmio (La, Pr, Eu, Ho e Yb). São extraídos os pares iônicos dos quelatos de TR com perclorato ou tiocianato. As constantes de extração desses complexos são menores do que com a 8-quinolinol, e os quocientes de extração são mais próximos uns dos outros, dado o fator adverso da influência estérica do grupo 2-metila maior para as TR pesadas. As velocidades de extração são muito baixas e os fatores de separação são pequenos.

#### 4.3.7 - Cupferron

É o sal de amônio da N-nitrosofenilhidroxilamina, um pó branco, cristalino, PF 163-164°C, solúvel em água e em álcool, muito usado em extrações analíticas, de preferência em clorofórmio e éter. Ce-IV em pH 2 é extraído com acetato de butila.<sup>[459,460,461]</sup> O neocupferron, um análogo do cupferron (sal de amônio de N-nitrosoaftilhidroxilamina) é um extrator muito parecido com o cupferron. Interessante é a extração de neodímio indicado por Sogani e Bhattacharya.<sup>[462]</sup>

#### 4.3.8 - N-Benzoil-N-fenil-hidroxilamina

Mathur e Khopkar<sup>[463]</sup> estudaram a extração de actínídeos e lantanídeos trivalentes (Pm, Eu, Tb e Lu) com BPHA em pH 3,5-4,6. Este reagente é muito usado para a separação e determinação fotométrica de metais,<sup>[464-468]</sup> sendo muito usado para a precipitação de vários cátions metálicos<sup>[464]</sup> e para a retenção seletiva de cátions quando incorporada em resinas quelantes.<sup>[469]</sup> O reagente tem sido usado para a extração de TR.<sup>[469-471]</sup> Mathur e Khopkar<sup>[463]</sup> fizeram a extração de Pm, Eu, Tb, Tm e Lu em meio aquoso contendo acetato em pH 3,5-4,5, os quais foram extraídos em clorofórmio. Os valores dos coeficientes de extração em pH 4,5 seguem a ordem:  $Pm < Eu < Tb < Tm < Lu$ .

#### 4.3.9 - Óxido de Tri-octil-fosfina (TOPO)

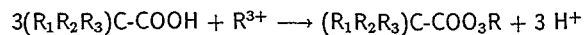
TOPO é reconhecidamente um agente extrator de alta seletividade para as terras-raras e elementos transplutônio. Gorski e colaboradores<sup>[472]</sup> apresentaram um estudo de separação de TR por cromatografia de extração com diferentes óxidos de TOPO. Trabalhos anteriores para a extração de TR com diferentes óxidos de fosfina foram descritos.<sup>[473-474]</sup> TOPO extrai quantitativamente as TR de soluções concentradas em sais, usualmente de Li, Na e Al, e baixa concentração em ácido. Gorski e colaboradores<sup>[472]</sup> fizeram a extração de TR com TOPO, na presença de ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e ácido láctico em meio  $HNO_3$ . Os autores fixaram TOPO em leito de teflon e usaram também um copolímero macroporoso estireno-divinilbenzeno (wofatit EP-60). As TR fixadas na coluna foram eluídas com  $HNO_3$  4M.

Cecconie e Freiser<sup>[475]</sup> estudaram o comportamento de extração de La, Pr, Eu, Tb, Ho e Yb de soluções clorídricas diluídas em clorofórmio contendo TOPO. As TR são extraídas como hidróxidos complexos, do tipo  $R(OH)_3.nTOPO$ . A seletividade de extração para esse sistema aumenta com o aumento de concentração de TOPO, rivalizando com os ácidos organofosforados comuns quando a concentração de TOPO está entre 0,025 e 0,100M, e superando-os quando a concentração de TOPO, está em 0,25M ou mais. Nesta concentração de TOPO ou mais, o sistema de extração, de modo geral, é o mais seletivo para a separação de TR até hoje conhecido. Esse parece ser o primeiro trabalho publicado sobre a extração de lantanídeos como hidróxidos complexos. Para a extração os autores usaram solução de  $RCl_3$   $10^{-4}M$ . Indicam os coeficientes de separação para os pares La-Pr, Pr-Eu, Eu-Ho, Ho-Yb, Eu-Yr e La-Yb, e os comparam com os fatores de separação com outros agentes extratores, por exemplo, ácido di(etil-hexil)fosfórico (DEHPA). Embora o trabalho tenha sido feito usando baixas concentrações de TR, analiticamente é muito interessante.

Musikas e colaboradores<sup>[476]</sup> mostraram a interação entre agentes extratores organofosforados, por exemplo, a interação entre óxido de fosfina com ácido dibutilfosfórico e indicaram a separação de actínídeos e lantanídeos trivalentes em grupos, indicando ainda efeito de sinergismo para os actínídeos tri e tetravalentes.

#### 4.3.10 - Ácido Versático

É conhecido que o ácido versático 911, mistura de ácidos carboxílicos terciários contendo 9 a 11C, extraem as TR por mecanismo de troca catiônica:



Ácido versático 50% em diluente tipo varsol pode extrair aproximadamente 90g R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l, sendo que acima dessa concentração pode ocorrer precipitação na fase orgânica. Alguns fatores de separação típicos são: La-Ce 3 e Ce-Pr 1,8. A fase aquosa tem pH 6 e usa concentração de R(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1,33M. Pode-se também fazer a extração em meio clorídrico. As TR pesadas são extraídas preferencialmente. A reversão das TR da fase orgânica pode ser feita, por exemplo, com HNO<sub>3</sub> 4M.

Um processo comercial usou ácido versático para separar as TR pesadas e sistema nitrato/amina quaternária para extrair as TR leves. O processo permite a purificação do ítrio (Processo Moly-corp).<sup>[477]</sup>

O Processo Thorium Ltd. operou duas usinas com 56 estágios. Na primeira, extrai-se um concentrado de ítrio de 50% com ácido versático, os outros elementos se acumulando no refugado. Esse processo permitiu a obtenção de Y 95%, com menos de 10ppm de Nd e 50ppm Er.

#### 4.3.11 - Ácidos Alquilfosfóricos

O éster di-n-butílico do ácido fosfórico (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PO(OH) só ou em mistura com o monoéster, como no "ácido butilfosfórico" comercial pode extrair alguns metais de soluções 1M em HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Assim se consegue extrair Y acima de 95% com o ácido dibutilfosfórico 0,6M de uma fase aquosa 1M em HNO<sub>3</sub> e relação de fases A/O = 1.<sup>[478]</sup>

Soo'han e Tozawa<sup>[479]</sup> apresentaram um modelo termodinâmico para prever os coeficientes de distribuição levando em conta o mecanismo de extração na presença do íon cloreto quando Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho são extraídos em meio HCl por ácido di(2-etil-hexil)fosfórico (DEHPA) e éster mono-2-etil-hexil fosfórico em querosene. Esses autores consideram que é impossível prever os coeficientes de distribuição em casos onde se conhecem somente os dados iniciais, i. e., as composições iniciais da fase aquosa e orgânica. Levaram em consideração que a formação dos complexos de TR com o íon cloreto é geralmente muito fraca, e indicaram que o íon RCl<sup>2+</sup> é a principal espécie num meio aproximadamente 2M em Cl<sup>-</sup>, e que as espécies RCl<sub>2</sub><sup>+</sup> são predominantes em concentrações acima de Cl<sup>-</sup> 8M.

Kovantseva e colaboradores<sup>[480]</sup> estudaram a extração quantitativa de Al, Zr, Fe em meio ácido cítrico usando ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (DEHPA)/dodecano na presença de isoctanol. Encontraram que a solução destes três elementos têm um mecanismo de troca catiônica, como era esperado. A presença de Al e Zr no sistema de extração muda os coeficientes de distribuição de Cm, Cf e Eu, mas praticamente não influencia sua separação. A presença de Fe em quantidades apreciáveis (0,01M) muda os coeficientes de distribuição e os fatores de separação dos elementos estudados, de modo notável.

O ácido di(2-etil-hexil)fosfórico (DEHPA) é um dos agentes extratores mais eficientes para as TR hoje disponível, apresentando fatores de separação superiores aos vários outros agentes em uso, extraindo preferencialmente as TR pesadas.<sup>[481]</sup> A produção de óxidos de Sm e Gd de boa pureza no sistema DEHPA-shellsol A foi descrita por Brown,<sup>[482]</sup> realizada numa unidade piloto com

60 estágios misturadores-decantadores de 2 a 4 litros cada câmara misturadora. A alimentação já estava isenta de Eu, retirado por redução a Eu<sup>2+</sup>, contendo 70-160g R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l, com a seguinte composição percentual em óxido: Gd (5,5), Sm (23,0), Nd (44,8), Pr (4,4) e o restante era Ce, Y e TR pesadas. Licores de Gd puro e cloreto de samário foram obtidos por batelada com extração por DEHPA 50%-shellsol A. Fez-se a reversão com HCl diluído para remover as TR leves (até o Gd), ficando as TR pesadas na fase orgânica, revertidas depois com HCl 5 a 10M.

Hoje o DEHPA é o agente extrator mais usado para o fracionamento das TR por partição líquido-líquido, tanto em pequena escala como comercialmente.

#### 4.3.12 - Fosfato de Tri-n-butila (TBP)

As TR podem ser fracionadas com TBP em HNO<sub>3</sub> 8-15,6M,<sup>[483]</sup> sendo Ce-IV completamente extraído. Estudou-se a distribuição de Sm, Gd, Dy e Y em meio nitrato-HNO<sub>3</sub>-TBP, variando a concentração do ácido nítrico de 8,5 a 17,2M.<sup>[484]</sup> Sabe-se que a extração das TR depende de sua concentração, os coeficientes de extração aumentando com a acidez e com o número atômico. Peppard e colaboradores<sup>[483]</sup> usando TBP-HNO<sub>3</sub> 12M obtiveram fatores de separação aproximadamente 1,6 entre as TR adjacentes, sendo os coeficientes de distribuição satisfatórios para operação com equipamento convencional de extração. Trabalharam usando traçadores radioativos ou em baixas concentrações de TR, num sistema em contracorrente. Baseados nesses estudos, Weaver e colaboradores<sup>[485]</sup> conseguiram separar mais de um quilo de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95% a partir de mistura de TR. Sabe-se que TBP tem pequeno fator de separação para o sistema TR/Th, menor do que muitos dos outros agentes extratores conhecidos, mas a sua alta capacidade de extração e o preço comercialmente acessível podem permitir seu uso num sistema multiestágios para a purificação de Th e TR, como já é feito para U e Zr.

O efeito da temperatura na extração das TR não tem sido muito estudado. Foram feitas pesquisas para se conhecer o efeito da temperatura na distribuição e nos fatores de separação das TR com TBP, mostrando que estes valores diminuem com o aumento da temperatura.<sup>[486-488]</sup>

Mikhlin e colaboradores<sup>[489]</sup> estudaram o efeito da temperatura na extração das TR em meio nitrato, de 20 a 60°C, usando compostos fosfoorgânicos: TBP, diisooctilmetilfosfonato (DIOMP) e óxido de triálquilfosfina RR'<sub>2</sub>PO com radicais alquilas diferentes, onde R' é um alquila com estrutura normal com 7-9 C e R é isomil. O diluente foi m-xileno. Fizeram os autores extrações de európio numa fase aquosa NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2M, Eu 0,01M e pH 2. Os resultados indicaram que com a diminuição da concentração do agente extrator diminuem os coeficientes de distribuição. Para uma mesma concentração do extrator, os coeficientes de distribuição para Eu aumentam na ordem TBP < DIOMP < PODR. O aumento de temperatura diminui a extração para esses três agentes extratores, independentemente de suas concentrações.

A extratibilidade das TR em concentrações moderadas e elevadas com TBP, de meios HCl ou HNO<sub>3</sub>, de concentrações moderadas e elevadas, aumenta com o aumento do Z. Contudo, com pequenas concentrações de HNO<sub>3</sub> (0,3M), a ordem é reversa.<sup>[490]</sup> Ítrio cai perto do Ho, no seu lugar próprio na usual escala de basicidade.<sup>[491]</sup> A extração das TR trivalentes aumenta com a concentração do HNO<sub>3</sub>, mas também é elevada em baixa concentração de HNO<sub>3</sub> e elevada concentração de

nitrito.<sup>[492]</sup> Na região próxima a 4-7M HNO<sub>3</sub> os coeficientes de distribuição diminuem.<sup>[493]</sup> Tem sido admitido que as espécies extraídas são R(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3TBP, onde R = Ce, Tb, Tm e Y. Admite-se também que as espécies/R(TB)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x+α</sub>/(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, onde x = 6, podem ser as extraídas, mas x pode ser dependente do Z, sendo maior para Z menor.<sup>[494]</sup> Razões de distribuição para o sistema R-NH<sub>4</sub>SCN-TBP foram determinadas e comparadas com a seqüência em troca iônica quando SCN é usado como eluente. Os coeficientes de distribuição diminuem com o aumento da acidez, porque tiocianato é extraído como ácido pela fase orgânica. Admite-se, por exemplo, que a espécie de európio extraída é Eu(SCN)<sub>3</sub>(TBP)<sub>4</sub>.

Como a separação por extração parece depender, pelo menos até certo ponto, da formação de complexos na fase aquosa, é razoável admitir que a adição de agentes complexantes à fase aquosa pode melhorar a distribuição. Assim, a adição de ácido láctico na fase aquosa diminui a extratibilidade e dá separações pobres quando se usa TBP.<sup>[492]</sup> Já pela adição de EDTA, há um aumento na separação para o grupo do Y, mas não para o grupo do Ce.<sup>[495]</sup> Na série, o fator de separação Ho-Yb aumenta 2,5 a 3 vezes. Para um par adjacente ele é 3,0 - 3,5.<sup>[495]</sup>

A adição de agentes quelantes à fase orgânica apresenta resultados interessantes. Estudos mostraram que há um efeito sinérgico.<sup>[496,497]</sup> Quando as TR são extraídas com TTA na presença de TBP, notou-se melhoria acentuada nos coeficientes de distribuição, maior que a soma dos coeficientes de distribuição de qualquer um dos agentes de extração separadamente. Essa mudança é atribuída à formação de espécies do tipo R(TTA)<sub>3</sub>(TBP)<sub>2</sub>, que passam facilmente à fase orgânica. De modo geral outros agentes extratores fosforados dão o mesmo efeito.

El-Yamani e Shabana<sup>[498]</sup> estudaram a distribuição de La, Ce-III e Y em soluções de tiocianato de potássio em TBP. Estudaram a dependência de extração em função do pH da fase aquosa, concentração do tiocianato, do metal, concentração do extrator e tipo de diluente. Apresentaram os autores números de solvatação e dados termodinâmicos. Sugeriram ainda um procedimento para a separação Th/TR. Considerando que o poder do ânion tiocianato é mais forte do que dos cloretos, admite-se que os tiocianatos de TR são mais facilmente extraídos do que os cloretos. Usaram TBP diluído em querosene e encontraram as seguintes taxas de extração (%): La 99,4 com KSCN 4M, Ce-III 94,4 e Y 98,8, com TBP 1,05M e pH 3. Enquanto a extração desses elementos é baixa em KSCN 0,1M e pH 3, a do tório é cerca de 98,8%, o que permite a separação Th/TR.

Blackmore, Bearse e Calkins<sup>[499]</sup> estudaram a separação de TR em meio nítrico com TBP, visando a purificação de tório, com elevada descontaminação do Th em relação às TR. Usaram traçadores radioativos para o acompanhamento do processo líquido-líquido. Os coeficientes de distribuição para as TR leves aumentaram rapidamente com o aumento da concentração de HNO<sub>3</sub> até 1,5M e depois decresceram continuamente. Os coeficientes de distribuição das TR pesadas aumentaram com o aumento do HNO<sub>3</sub> até aproximadamente 3,0M e depois continuam aumentando com a concentração do HNO<sub>3</sub>, porém, com velocidade menor. As TR do meio da série têm os coeficientes de distribuição aumentando rapidamente com o aumento do HNO<sub>3</sub> até aproximadamente 1,0M e então permanecem praticamente inalterados com o aumento da concentração do ácido, até aproximadamente 5,0M. Os coeficientes de distribuição das TR aumentam quase que logaritmicamente com o aumento da concentração do TBP. Os coeficientes de distribuição são praticamente independentes da concentração das TR na fase aquosa de zero até 56,6g de TR por litro.

Al-Fared, Zantuti e Krylov<sup>[500]</sup> estudaram o uso dos complexantes como os ácidos nitriloacético (NTA) e dietilenotriaminopentaacético (DTPA) em sistemas de extração com as principais classes de agentes extratores organofosforados neutros: TBP, isooctilmetilfosfonato (DiOMP) e óxido de fosfina, com triisooamilfosfinóxido (TiAPO) para a separação do Grupo do Cério. A capacidade de extração desses agentes extratores aumentou na ordem: fosfato - fosfonato - óxido de fosfina. Os autores apresentam os coeficientes de distribuição e os fatores de separação das TR do Grupo do Cério nos sistemas: NTA/TBP, NTA/DiOMP, NTA/TiAPO e DTAP/TBP, DTAP/DiOMP e DTPA/TiAPO.

Macambira dos Santos<sup>[501]</sup> apresentou estudos qualitativos do comportamento de distribuição de HNO<sub>3</sub>, Th-IV e Eu-III, separadamente, no sistema HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-TBP-n-dodecano, além do efeito da temperatura nos coeficientes de distribuição do Eu-III e HNO<sub>3</sub> no mencionado sistema. Sugere um procedimento matemático para o coeficiente de distribuição de Eu-III e HNO<sub>3</sub>, o qual permite também uma avaliação do comportamento dos coeficientes de atividade do TBP na fase orgânica.

Na extração das TR com TBP-diluente, como, por exemplo, TBP-dodecano, ocorreu a formação de complexos trissolvatados com TBP, de composição R(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3TBP, não se verificando variação no número de solvatação quer com a variação da acidez na fase orgânica, quer com o número atômico ao longo da série dos lantanídeos.<sup>[502-504]</sup> Assim, európio é extraído na forma de complexo molecular Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3TBP, que se encontra na fase orgânica na forma não-hidratada. Verificou-se também que os coeficientes de distribuição do Eu aumentam linearmente com a concentração de HNO<sub>3</sub> até aproximadamente 3M, atingindo nesse ponto um valor máximo do coeficiente igual a 0,07. Para concentrações mais elevadas de HNO<sub>3</sub>, acima de 3,5M, os coeficientes de distribuição do Eu-III decrescem acentuadamente. O autor usou TBP 30%-n-dodecano.

A extração sinérgica das TR em mistura de agentes quelantes, como o ácido di-(2-etil-hexil)fosfórico (DEHPA ou TTA e um fosfato orgânico neutro do tipo TBP ou TOPO) tem sido interpretada como indicativo de que a coordenação dos íons das TR nos complexos extraídos muda entre TR leves e pesadas.<sup>[505]</sup> Mistura TBP-DEHPA é um agente extrator mais eficiente que DEHPA puro para Gd e as TR mais leves; já as TR pesadas não mostram diferença de extração entre a mistura e DEHPA puro. Admitindo-se que a extração é dependente da concentração dos agentes quelantes e coordenadores, imagina-se que as espécies extraídas das TR leves podem ter a composição R(DEHPA)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>, onde o ligante L é H<sub>2</sub>O ou fosfato neutro orgânico. Se os elementos da série La-Gd formam tais complexos, admite-se que sejam 8-coordenados, e então a extração é melhorada, porque a substituição da água pelo fosfato neutro aumenta a compatibilidade das espécies extraídas de composição R(DEHPA)<sub>3</sub> com as TR hexacoordenadas. O fosfato orgânico neutro não tem capacidade de entrar na esfera de coordenação e, portanto, não afeta a extração.

#### 4.3.13 - Alquilfosfatos

Os monoalquilfosfatos e dialquilfosfatos têm sido estudados como agentes extratores por muitos pesquisadores. Entre estes extratores orgânicos fosfatados incluem-se o dibutilfosfato,<sup>[506-509]</sup> o ácido di-(2-etil-hexil)fosfórico,<sup>[510-513]</sup> o ácido bis-p(1,1,3,3,-tetrametil)-fenil fosfórico,<sup>[510]</sup> o ácido mono(2-etil-hexil)fosfórico,<sup>[510]</sup> e o ácido mono/p-(1,1,3,3,-tetrametil)-fenil fosfórico.<sup>[510]</sup> Por exemplo, Yb é extraído com quantidade equimolar de ácido dibutilfosfórico (HDBP) em CCl<sub>4</sub>, sendo o

composto transferido para a fase orgânica a espécie  $\text{Yb}(\text{DBP})_3$ .<sup>[508]</sup> Usando-se DEHPA e graficando-se os coeficientes de distribuição em função do Z, obtém-se uma reta, com o Y caindo no Z hipotético 67,6. O fator de separação médio é 2,5.<sup>[511]</sup> O composto hidrogeno-2-etil-hexil-fenil-fosfonato se comporta como os dialquilfosfatos na extração das TR, dando melhores fatores de separação que o ácido di(2-etilexil)fosfórico (2,8 x 2,5).<sup>[515]</sup> Os ésteres fosfóricos têm sido usados para a extração de európio após sua redução ao estado divalente. Os fatores de separação, como esperado, são bem grandes para os pares Pm-III/Eu-II, Sm-III/Eu-II e Gd-III/Eu-II.<sup>[516]</sup>

Zakareia e colaboradores<sup>[513]</sup> estudaram a extração de Eu-III com 8-hidroxiquinolina (HQ) e ácido di-(2-etilexil)fosfórico (HDEHPA) e suas misturas em benzeno, a partir de soluções de ácido fosfórico. As espécies extraídas são:  $\text{Eu}(\text{DHEP})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{HDEHP})_3$ ,  $\text{Eu.H}_3\text{PO}_4(\text{Q})$  e  $\text{Eu.H}_3\text{PO}_4(\text{Q})_2$   $3(\text{HDEHP})_2$  para a extração do Eu-III por HDEHP, HQ e misturas HDEHP-HQ. Os autores indicaram as constantes de extração e as constantes de formação.

#### 4.3.14 - Aminas e Sais de Amônio Quaternário

Um grande número de aminas de alta massa molecular tem sido usado para a extração de metais. Seu primeiro uso foi a extração de HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nos laboratórios de Oak Ridge, Estados Unidos, um número grande de aminas as mais diversas foi experimentado como agentes extratores de grande importância, tanto para trabalhos analíticos como para operação em larga escala.

Myasoedov e colaboradores<sup>[517]</sup> estudaram a formação de complexos de La, Eu e Pr com o ácido etilenodiaminotetrametilfosfônico (EDTP) e fizeram a extração com alquat-336(OH) em cicloexano e soluções contendo 0,01 - 0,05M em 4-(alfa,alfa-dioctiletil)pirocatecol (DOP).

A extração das TR em alquat-336(OH) na presença de hidroxíácidos dicarboxílicos é mais efetiva do que com os hidroxíácidos monocarboxílicos. Aumentando o número de grupos OH na série dos hidroxíácidos dicarboxílicos, aumenta a extração. Os hidroxicomplexones aromáticos extraem Eu num intervalo de concentração de álcalis maior do que com os hidroxicomplexones alifáticos.<sup>[518-519]</sup>

Milyukova e colaboradores<sup>[522]</sup> estudaram a extração das TR trivalentes com decilamina em  $\text{HNO}_3$  0,5 - 3M na presença de fosfotungstato de potássio ( $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ ). Dodecilamina/clorofórmio pode ser usado para a separação das TR em grupos, como também para sua separação individual.

Aminas de cadeias longas têm sido usadas em química analítica e química tecnológica para a separação das TR. Contudo, as TR só são apreciavelmente extraídas em baixas concentrações de  $\text{HNO}_3$  ou HCl, saturados com reagentes salinos. Heteropoliânions insaturados formam compostos complexos com os lantanídeos e actínídeos em soluções quase neutras<sup>[520,521]</sup> e soluções ácidas.<sup>[522]</sup> Em trabalho anterior relatou-se que os complexos dos actínídeos tri e tetravalentes com heteropoliânions ( $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ ) podem ser extraídos com aminas longas em soluções de ácidos minerais.<sup>[523]</sup> Usou-se decilamina 3%/clorofórmio e igual volume de fase aquosa, à temperatura ambiente. Estudou-se a extração em  $\text{HNO}_3$  0,5 a 3M e soluções contendo  $4 \times 10^{-5}\text{M}$  fosfotungstato de potássio. Todas as TR, exceto Nd, são quantitativamente extraídas de  $\text{HNO}_3$  0,5 - 0,6M. Os coeficientes de distribuição diminuem com o aumento da concentração do ácido, e acima de  $\text{HNO}_3$  1,5M a extração é desprezível. Os autores observaram as diferenças de extração entre as TR e a dependência dos

coeficientes de distribuição com o raio iônico das TR, a qual não é linear. De acordo com o comportamento, as TR podem ser divididas em dois grupos: Grupo do Cério e Grupo do Európio. No Grupo do Cério os coeficientes de distribuição máximos são para o Ce, exceto em  $\text{HNO}_3$  0,5M onde La é melhor extraído do que o Ce. No Grupo do Európio os melhores coeficientes de extração são para Sm, Eu e Tb. A extração das TR por decilamina depende da concentração do fosfotungstato. Os coeficientes para Nd e Eu aumentam com a concentração do fosfotungstato. Quanto maior a concentração do  $\text{HNO}_3$ , maior deve ser também a concentração do fosfotungstato para que a extração das TR seja máxima.

Sabe-se também que a amina extrai eficientemente o íon fosfotungstato, havendo uma competição entre o lantanídeo e a amina pelo ânion  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ , de modo que a concentração deste na fase aquosa deve estar bem acima da razão estequiométrica para poder extrair as TR.

Os autores estudaram ainda o uso de benzeno, cicloexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono como diluentes. Os coeficientes para o Ce aumentaram na ordem cicloexano < benzeno < tetracloreto de carbono < clorofórmio. Em todos, exceto clorofórmio, formou-se a terceira fase.

Este sistema serve para a separação das TR em grupo ou isoladamente. Todas as TR são extraídas com 3% decilamina/clorofórmio e  $\text{HNO}_3$  0,5M contendo acima de  $10^{-4}\text{M}$  em fosfotungstato de potássio. Com  $4 \times 10^{-5}\text{M}$  em tungstato observaram-se diferenças individuais. A reversão das TR pode ser feita agitando-se a fase orgânica com  $\text{HNO}_3$  3M.

Jedinákova e Kotyzová<sup>[524]</sup> estudaram o fenômeno da terceira fase e seus efeitos na extração de TR benzildialquilaminas, por meio de análises químicas, cromatografia líquida e osmometria para a segunda fase orgânica. O fenômeno na terceira fase é comum nas extrações com aminas. No sistema benzildialquilamina como agente extrator e álcool como modificador, os seguintes componentes podem contribuir para a solvatação dos complexos a serem extraídos no caso das TR e meio nítrico:

- solvatação pelo diluente,
- solvatação pelo nitrato de benzildialquilamina e
- formação de agregados ou solvatos com o álcool.

No caso dos complexos com benzildibutilamina (BDBuN) como extrator,  $\text{BDBuN}(\text{HNO}_3)_3$   $\text{R}(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ , aparecem dois grupos: complexos com La, Eu e Ce são solúveis em clorofórmio, etanol, acetona, sem formação da segunda fase orgânica. Já com benzeno, tolueno e xileno, sua solubilidade é limitada e a segunda fase começa a aparecer em concentrações mais altas.<sup>[525,526]</sup>

O mecanismo de extração de Nd e Pr por nitrato de triálquilmetilamônio foi estudado por Hsien e colaboradores,<sup>[527]</sup> na presença de ácido diétileno-triaminopentaacético (DTPA) como complexante na fase aquosa, conseguindo-se fatores de separação significativos: Pr/Nd 3,5 a 4,5, La/Pr 30 a 50, Nd/Sm 15 a 20. O sistema é muito eficiente para a extração das TR leves. Baseados nestes estudos os autores desenvolveram, na China, um processo industrial para a separação do par Pr/Nd, obtendo-se os dois elementos com pureza de 99,9% e rendimento de 90% com uma bateria de

extração com vinte estágios, em contracorrente.<sup>[528]</sup> Eles estudaram ainda o mecanismo de extração das TR pesadas por nitrato de triálquilmetilamônio.<sup>[529]</sup>

Faz-se a extração das TR leves em meio nitrato com sais de amônio quaternário, e as TR pesadas, no refugado, são depois separadas em meio tiocianato usando-se um tiocianato de amônio quaternário.<sup>[530]</sup>

Um outro processo patenteado<sup>[531]</sup> usa sais de amônio quaternário de massa molecular 300 - 600 e diluentes como benzeno, xileno, tolueno e frações aromáticas de petróleo, bem como frações alifáticas de petróleo (querosene) para a extração das TR. A extração destas aumenta com a concentração dos sais de amônio quaternário na fase orgânica e com o aumento da concentração de nitrato na fase aquosa. Recomendam-se 100 a 600g de amônio quaternário por litro de nitrato na faixa de 3 a 8M, bem como iniciar com a concentração 0,5M de TR na fase aquosa. O pH da fase aquosa deve estar na faixa de 0,5 a 5, mas a extratibilidade aumenta com o aumento do pH, sendo que a separação é melhor em pH mais baixo.

Embora tenha sido considerado o Y como sendo Z 67,5 em outros sistemas de extração, por exemplo, com DEHPA, localizado entre Ho e Er, achou-se aqui que ele se comporta como uma TR pesada, com Z da ordem de mais de 70 (como Yb). As TR podem ser revertidas da fase orgânica com água ou ácido diluído. Na extração com tiocianato recomenda-se pH 0,5 a 5 e nitrato entre 1,5 a 6M. A extração das TR aumenta com a concentração de nitrato na fase aquosa e do amônio quaternário na fase orgânica. As TR pesadas são extraídas quantitativamente, enquanto Y fica no refugado. Nessa patente usou-se como agente extrator aliquat-336 (tricapril-metilamônio, na forma cloreto) dissolvido em solvesso 100, uma fração aromática de petróleo, na proporção de 40% aliquat em solvesso. O processo é feito com uma bateria de misturadores-decantadores, na qual 8 estágios são necessários para transformar o cloreto de amônio quaternário em nitrato; para a extração usam-se 28 estágios, sendo 25 para a extração propriamente dita e 3 para a lavagem com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2M, com vazão de (l/h) 1, 2 e 0,5, respectivamente. A reversão das TR na fase aquosa é feita em batelada, com 3 contactos, usando-se  $\text{HNO}_3$  0,001M. A solução final contendo ítrio tem a seguinte composição (g/l): Y 6,6, Yb 0,41 e Er 0,03, e após a obtenção do óxido, este tem a composição (%):  $\text{Y}_2\text{O}_3$  93,5,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  5,9 e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0,4.

Num outro exemplo nessa patente fez-se a extração das TR originárias da xenotima com Adogen-464, um cloreto quaternário de tricapril-metil-amônio, 40% em solvesso-100.

#### 4.3.15 - Macrocíclicos e éteres-coroa

Os compostos macrocíclicos, especialmente os éteres-coroa, vêm ganhando espaço no campo da extração por solventes. Manchand e Chang<sup>[532]</sup> estudaram a extração de La e Nd usando TTA como agente extrator na presença de ácido 1,7-diaza-4,10,13-trioxaciclopentadecano-N,N'-diacético (DAPDA) e ácido 1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxaciclopentadecano-N,N'-diacético (DACDA) como agentes ionóforos macrocíclicos. DAPDA e DACDA foram escolhidos por causa de sua complexação única dos lantanídeos. Concluíram que as espécies  $\text{R}(\text{TTA})_3$  são as dominantes em  $\text{pH} \leq 5$  e  $\text{R}(\text{DAPDA}/\text{DACDA})\text{TTA}$  são as dominantes em  $\text{pH} \sim 7,5$ . O máximo da extração dos complexos ternários está na faixa de pH 7,5 - 8,0.

O ácido didodecilaftalenossulfônico (HDDNS) tem sido usado como eficiente trocador iônico líquido para os actinídeos e lantanídeos trivalentes. O forte caráter ácido do HDDNS o torna um extrator eficiente, mesmo em pH baixo, mas ele se mostrou de pouca capacidade para separar as TR individuais. Para introduzir mais seletividade na extração dos actinídeos e lantanídeos por HDDNS, Enser e colaboradores<sup>[533]</sup> estudaram o efeito da adição de éteres-coroa à fase orgânica. Observaram fortes efeitos sinérgicos com o éter-coroa 4-t-butilcicloexil-15-coroa-5 para as TR leves, mas não para as pesadas.

Nakagawa e Okada<sup>[534]</sup> estudaram a extração dos picratos de lantanídeos com os éteres 15-coroa-5 a 18-coroa-6, em força iônica baixa e na ausência de outros sais. Observaram uma preferência muito forte pela complexação tipo sanduíche e uma seletividade única para os cátions. As constantes de pico de extração foram observadas para o Sm com o éter 15-coroa-5 e para o Ce e Pr com o éter 18-coroa-6.

Os autores sintetizaram primeiro os picratos de TR, os quais foram separados como sais cristalinos. As TR foram extraídas da fase aquosa contendo os picratos com diclorometano-éter-coroa. O ânion picrato não é extraído sem a presença do éter-coroa. Os autores apresentam as constantes de equilíbrio de extração para os picratos de TR com os éteres-coroa para a série La-Yb. Apresentam também os fatores de separação dados pelas razões das constantes de extração, bem como indicam os diâmetros iônicos cristalinos e hidratados e os diâmetros das cavidades dos éteres-coroa.

Khalifa e colaboradores<sup>[535]</sup> estudaram a extração das TR trivalentes: Eu, Tm e Yb usando éter 12-coroa-4 (12C4) e 15-coroa-5 em (15C5) clorofórmio e uma fase aquosa contendo percloratos das TR, de força iônica constante. Elucidaram o efeito das concentrações de hidrogênio, do éter-coroa e  $\text{ClO}_4^-$  nos respectivos coeficientes de distribuição. As espécies extraídas são  $\text{R}(\text{OH})_2^+ \cdot \text{ClO}_4^- (\text{EC})_2$ , onde EC é éter-coroa. As constantes de extração estão na seqüência  $15\text{C}5 > 12\text{C}4$  e  $\text{Eu} < \text{Tm} < \text{Yb}$ . Apresentam dados para a separação de Tm e Yb do Eu-III.

Tang e Wai<sup>[545]</sup> fizeram a extração de TR usando um éter-coroa- ácido carboxílico (ácido sim-dibenzeno-16-coroa-5-oxiacético). A extração é muito eficiente e mostra significativa seletividade com este reagente, o qual foi dissolvido em mistura clorofórmio-heptanol. O éter é um pouco solúvel em pH baixo, de modo que o pH foi acertado para 7 com LiOH. A extração de Lu já se iniciou em pH 4,5 e cresceu rapidamente quando se aumenta o pH, sendo virtualmente quantitativa em pH 6-7, com 98% de extração em pH 6,5. Neste pH todas as outras TR são quantitativamente extraídas.

Complexos tipo sanduíche das TR com éter-coroa neutro, como o 15-coroa-5, já foram descritos.<sup>[546,547]</sup> O efeito do solvente na eficiência relativa de extração das TR com éteres-coroa neutros também já foi observado.<sup>[548]</sup> A eficiência de extração do ácido sim-dibenzo-16-coroa-5-oxiacético em 20% clorofórmio/heptanol para Pr, Sm, Eu, Tb, Er e Yb diminui do La ao Lu. Os raios iônicos das TR variam de 1,15 Å (La) a 0,95 Å (Lu). O diâmetro da cavidade do éter-coroa foi avaliado em 2,0-2,2 Å.<sup>[549]</sup> Isso pode indicar que todas as TR cabem na cavidade do éter-coroa e assim a seletividade deve ser controlada por outros fatores que não o tamanho da cavidade apenas. Os autores aplicaram o procedimento para a extração de TR em água do mar e de rio, após adição de quantidades conhecidas de TR, recomendando que ele pode ser aplicado em Química Analítica e em

hidrometalurgia.

Enser e colaboradores<sup>[631]</sup> estudaram o uso de mistura de ácido dodecilnaftalenossulfônico (HDDNS) e um éter-coroa para a extração de TR. O ácido HDDNS tem se mostrado um trocador catiônico líquido muito útil para a separação de TR. Seu caráter ácido forte o torna eficiente para a extração mesmo em pH baixo, mas não é apropriado para a separação individual. Para introduzir mais seletividade na extração das TR com HDDN os autores estudaram o efeito da mistura com um éter-coroa 15-C-5, 4-tert-butilciclo-hexil-15-coroa-5 na fase orgânica. Mostraram os resultados das extrações de Ce, Pr, Eu e Tm com HDDNS/tolueno e HDDNS/15-C-5/tolueno. A adição do 15-C-5 mostrou efeito sinérgico mensurável na extração das TR leves, enquanto Tm foi relativamente inafetado.

#### 4.4 - Outros Agentes Extratores

Vários outros agentes extratores podem ser usados numa ou outra situação para a extração e separação das TR, especialmente em aplicações analíticas.

Assim, 1-(piridilazo)-2-naftol (PAN), um sólido amorfo, laranja-avermelhado, quase insolúvel em água mas solúvel em vários solventes orgânicos aos quais transmite coloração amarela, forma complexos com vários metais, entre eles Ce-IV, Sc e Eu.<sup>[536]</sup> Estes complexos são solúveis em tetracloreto de carbono e álcool amílico. PAN é conhecido indicador para titulações complexométricas com EDTA.

Extrações de TR por solventes orgânicos em meio alcalino são mais raras. Karalova e colaboradores<sup>[537]</sup> fizeram extrações de elementos transplutônio trivalentes e TR trivalentes de soluções carbonatadas usando 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazolona-5 (PMBP). Estudaram o efeito da concentração de  $\text{KHCO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , do agente extrator, do metal e outros fatores. Demonstraram que em  $\text{KHCO}_3$  0,2-2,0M, Am e Eu são extraídos por PMBP em diferentes diluentes com coeficientes de distribuição entre  $10^2$  e  $10^3$ . Em meio  $\text{K}_2\text{CO}_3$  estes elementos são extraídos melhor por PMBP com metilisobutilcetona, tendo sido usadas concentrações dos metais de  $1.10^{-5}$  e  $5.10^{-3}$  g/l. Observaram complexos do tipo  $\text{Eu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_4^{6-}$  em soluções concentradas em carbonato e com pH elevado.<sup>[538,539]</sup> Para o európio são conhecidas as espécies complexas do tipo  $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+$ ,  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ,  $\text{Eu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_4^{6-}$ ,  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ ,  $\text{Eu}(\text{HCO}_3)_2^+$ ,  $\text{Eu}(\text{HCO}_3)_4^-$ ,  $\text{Eu}(\text{HCO}_3)_6^{3-}$  e  $\text{Eu}(\text{HCO}_3)_7^-$ . Os autores concluíram que a extração de TR em PMBP pode ser feita em micro e macroconcentração a partir de soluções de carbonatos. A extração de TR de estados de oxidação superior (tetravalência) pode ser promissora.

Patee e colaboradores<sup>[540]</sup> estudaram o uso de agentes extratores como o ácido di-2-etilditiofosfórico (HDEHDP) e o ácido di-2-etil-hexil-monotiofosfórico (HDEMTP), bem como a adição de TBP para efeito de sinergismo na extração de actínídeos e lantanídeos. Contudo, as constantes de extração são pequenas e confirmam a falta de afinidade dos actínídeos e lantanídeos trivalentes para estes reagentes.

Freiser<sup>[541]</sup> discutiu a melhoria de seletividade na extração por solventes das TR, fazendo um estudo sistemático de vários quelantes com o propósito de encontrar reagentes para melhorar a

seletividade na separação individual. Os dados de equilíbrio de extração, expressos como  $\log k_{extr}$ , para cada reagente é linearmente relacionado com o recíproco do raio iônico das TR trivalentes. O papel da formação dos adutos, o impedimento estérico, a natureza da ligação do átomo do anel do quelato, representam alguns dos fatores que afetam a seletividade discutida para mais de 200 sistemas individuais de extração. Entre os agentes extratores estudados citam-se: 8-hidroxiquinolina e seus derivados, arilfenilidroxilaminas e derivados, 1-fenil-3-metil-4-acil-5-pirazolonas e derivados do grupo 4-acil, e ácidos fosforados como o DEHPA, di-(n-butil)fosfotiólico. Ácido difenilfosfínico, entre outros. Inclui também agentes formadores de adutos como 1,10-fenantrolina e derivados como 4,7-dimetilfenantrolina, 4,7-difenilfenantrolina, óxido de triocitofosfina (TOPO), para citar apenas alguns e também agentes formadores de pares iônicos, como cloreto de tetraeptilamônio e cloreto de metiltricaprilamônio (aliquat-336S).

Jyothi e Rao<sup>[542]</sup> estudaram o comportamento de extração de La, Ce, Eu, Th e U-IV com 3-fenil-4-benzoil-5-isoxalona (HPBI) em clorofórmio e seu mecanismo de extração. Calcularam as constantes de extração para cada sistema, que tem sido usado para separar Th de U e de La, Ce e Eu. Fizeram comparações das constantes de extração com aquelas dos sistemas 1-fenil-4-benzoil-5-pirazolona (HPMBP) e tenoiltrifluoroacetona (HTTA), indicando que HPBI extrai os metais indicados melhor do que HPMBP e HTTA.

HPBI extrai La, Ce-III e Eu-II quantitativamente em pH 3,0-6,0, U-VI em pH 2,5-3,2 e Th em pH 0,5-6,0, o que torna fácil separar Th dos outros elementos numa única extração a pH 0,5-1,0. Já a extração de U-VI diminui rapidamente com o aumento do pH acima de 3,2, o que não acontece com as TR (La, Ce, Eu).

Sale e colaboradores<sup>[543]</sup> sintetizaram uma série de reagentes quelantes, entre eles: 1-fenil-3-metil-4-(2-fluorobenzoil)-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-4-(3-fluorobenzoil)-5-pirazolona e 1-fenil-3-metil-4-(4-fluorobenzoil)-5-pirazolona. Estudaram a extração de TR-III (La, Eu e Lu) com estes reagentes em clorofórmio, a 30°C. Determinaram a composição dos complexos extraídos e as constantes de extração. Concluíram que a presença do átomo de flúor nos reagentes estudados não torna os valores das constantes de extração ( $k_{extr}$ ) muito diferentes dos obtidos para o reagente-pai, a pirazolona.

Voit<sup>[544]</sup> usou como variáveis de entrada a composição de alimentação, os fatores de separação, a alimentação do agente extrator, os coeficientes da zona de distribuição e o número de estágios para um programa de computador para a extração das TR com solventes orgânicos. Este programa foi escrito para IBM/PC ou compatível.

## 5. TROCA IÔNICA

### 5.1 - Resina Catiônica

Pode-se afirmar que a troca iônica é virtualmente o melhor método capaz de resolver uma mistura de TR completa e quantitativamente, em micro e macroquantidades. Historicamente, o método foi desenvolvido para a separação das TR de fissão, e pode também ser usado para a concentração das TR quando de sua determinação abaixo do nível direto da análise instrumental. Esses métodos já foram satisfatoriamente considerados em bom nível de detalhes.<sup>[550]</sup>

Simplificadamente, pode-se dizer que o grau de adsorção ou afinidade das TR numa resina trocadora de íons depende das propriedades dos íons, i. e., da carga e tamanho do íon hidratado. Íons tetravalentes são mais fortemente retidos que os trivalentes, estes mais retidos que os divalentes e estes melhor fixados que os monovalentes. Para cada grupo de mesma carga a fixação aumenta com a diminuição do tamanho dos íons hidratados (aumento do raio cristalográfico); assim, como exemplo, para os cátions alcalino-terrosos a ordem de afinidade é: Ra > Ba > Sr > Ca > Mg. As diferenças nas constantes de adsorção neste caso já são suficientes para permitir uma separação nítida dos íons, como por exemplo, na operação de amolecimento de água. Já para as TR a ordem de afinidade pela resina é: La > Ce > Pr > Yb > Lu. As diferenças são tão pequenas, contudo, que apenas o carregamento da coluna de resina não produz fracionamento satisfatório. Assim, torna-se necessário a introdução de um segundo fator, i. e., a formação de íons complexos.<sup>[551]</sup> A separação se torna então uma função da diferença na estabilidade dos íons complexos e a coluna de resina quase que funciona apenas como um conveniente leito para suportar a mesma. De um modo bem simples e resumido pode-se dizer que, se a coluna carregada com mistura das TR for tratada com solução de EDTA a pH 8 em quantidade suficiente para remover da resina cerca de 50% das TR retidas, e se forem analisadas as TR eluídas e as que ainda ficaram fixadas na coluna, conclui-se que o eluído ficou enriquecido em TR pesadas e a resina ficou enriquecida em TR leves. Ainda mais, o grau de enriquecimento é diretamente proporcional à razão das constantes de complexação (fator de separação). Todo ligante capaz de formar complexos aniônicos com as TR tem a propriedade de eluí-las do leito de resina catiônica, permitindo seu fracionamento. Os ácidos carboxílicos mais simples já foram explorados para essa finalidade, entre eles o cítrico, o láctico e, ocupando lugar de destaque garantido, estão os complexantes etilenodiaminotetraacético (EDTA), o 1,2-diaminociclohexano-N,N',tetraacético (DCTA) e beta-hidroxi-etilenodiaminotriacético (HEDTA) cujos valores das constantes de estabilidade estão na Tabela 13.

Tabela 13 - CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE TR.

TR-III	EDTA	DCTA	HEDTA
Y	18,09	19,15	14,49
La	15,50	16,26	13,22
Ce	15,98	16,76	14,08
Pr	16,40	17,31	14,39
Nd	16,61	17,68	14,71
Sm	17,14	18,38	15,15
Eu	17,35	18,62	15,21
Gd	17,37	18,77	15,10
Tb	17,93	19,50	15,10
Dy	18,30	19,69	15,08
Ho	-	-	-
Er	18,85	20,68	15,17
Tm	19,32	20,96	15,38
Yb	19,51	21,12	15,64
Lu	19,83	21,51	15,79

Quando se calculam os valores dos fatores de separação por meio desta Tabela (relação entre as

constantes de formação), observa-se que o grau de separação obtido numa única operação simples, tipo batelada, é da mesma ordem de grandeza daquele obtido nos outros processos de separação, como a tradicional cristalização fracionada ou precipitação fracionada. A diferença, contudo, está em que a coluna de resina permite, por meio de um fluxo contínuo, multiplicar os incrementos individuais de separação em número enorme de repetições, correspondendo a milhares de operações tipo batelada (operação em copo), o que pode ser feito automaticamente com pouco esforço. O fracionamento contínuo atua de modo que as TR pesadas caminham mais depressa que as leves e acabam deixando a coluna primeiro. Assim, a ordem de eluição é a ordem reversa da série Lu .... La. Claro está que o número de HETP (altura equivalente de uma placa teórica) é muito grande. A HETP depende de vários fatores, entre eles: velocidade de difusão na resina, cinética de formação do complexo, cinética de troca iônica, constantes relativas de estabilidade dos complexos e de fatores secundários como tamanho da partícula de resina, cruzamento da resina, tipo de eluente, concentração, velocidade de fluxo, pH e temperatura. Várias publicações,<sup>[550-556]</sup> e livros textos<sup>[557,558]</sup> estão ricos em detalhes sobre esses parâmetros.

Fracionamento com troca iônica foi originalmente desenvolvido para resolver o problema de separação e identificação de radioisótopos de fissão. Os primeiros trabalhos foram levados a cabo pelo Clinton National Laboratories e o Institute for Atomic Research, Iowa State College, para o Projeto Manhattan. Uma série de trabalhos desse período foi publicada no Journal of the American Chemical Society.<sup>[559]</sup> Para estes trabalhos pioneiros, o eluente era solução de citrato de amônio, com o qual se obtiveram TR de pureza espectrográfica em quantidades de alguns gramas.<sup>[560,561]</sup> Depois introduziram-se métodos usando agentes quelantes mais eficientes, como EDTA, beta-hidroxi-etilenodiaminotetraacético e ácido nitrilotriacético, agora aplicados para a separação de grandes quantidades de TR. O leitor encontrará mais informações no livro<sup>[558]</sup> e nos relatórios.<sup>[562,555,560]</sup>

Para separações de quantidades traços de TR, agentes eluentes melhores são usados, os quais podem dar fatores de separação maiores, cinética mais favorável e tempos menores. Assim, são aplicados para essa finalidade ácido glicólico,<sup>[563]</sup> ácido láctico,<sup>[563]</sup> e ácido alfa-hidroxiisobutírico.<sup>[564]</sup> Um outro fator de separação para melhorar o fracionamento foi a introdução do ajuste contínuo de pH, i. e., gradiente de pH<sup>[565]</sup> e também a operação das colunas em temperatura elevada, até 90°C.

Em trabalho pioneiro,<sup>[566]</sup> Spedding, Powell e Wheelwright usaram EDTA para eluir as TR e o cátion Fe-III como íon retentor. A primeira coluna era carregada com as TR e a segunda coluna carregada com Fe<sup>3+</sup>, que serve como uma barreira, através da qual a solução TR-EDTA eluída na primeira coluna não pode passar sem decomposição, uma vez que Fe-III forma um complexo mais estável com EDTA do que com qualquer outra TR. Um dos inconvenientes do uso de Fe<sup>3+</sup> é que, em pH abaixo ocorre a precipitação do EDTA como ácido livre dentro da coluna e, em pH mais alto, forma-se o hidróxido de ferro, insolúvel, entupindo a coluna. Os cátions Cu-II, Ni-II e Pb-II podem ser mais vantajosos, suas constantes de estabilidade estão entre os valores das constantes de Er e Dy com EDTA. Esses metais, por outro lado, são retidos menos firmemente na resina do que as TR-III. Assim, durante a eluição com EDTA, o cobre sai primeiro (Cu-EDTA), antes que o Lu. Das TR, as separações mais difíceis são Lu/Yb, Dy/Y/Tb e Gd/Eu/Sm, que servem de teste do método de separação que não usa diferentes estados de oxidação, i. e., TR só na trivalência.

A eluição com EDTA permitiu obter frações de TR de concentrações 10 a 20 vezes maiores do que aquelas com ácido cítrico, anteriormente usado, o que proporciona maior velocidade de eluição e uma considerável economia do eluente usado em cada operação.

Loriers e Lenoir<sup>[567]</sup> purificaram ítrio por troca iônica, usando 5 quilos de óxidos (Y-95%) dissolvidos em HCl e complexados em 50 litros de EDTA 1%, pH 1,5, numa bateria de 4 colunas de resina catiônica forte, 150cm de altura por 11cm de diâmetro, estando a primeira coluna saturada com cobre e as outras com  $\text{NH}_4^+$ . No final da retenção das TR, as três primeiras colunas estão saturadas em TR e a quarta parcialmente apenas. As colunas são desconectadas e cada uma ligada a uma outra coluna na forma Cu-II. Faz-se a eluição com EDTA 1% pH 7. Os autores conseguiram assim obter razoáveis quantidades de Y-99% a 99,9%, bem como Er, Dy e Gd 90-95%.

Se, por um lado, o íon Cu-II como cisalhador permitia obter frações de TR de alta pureza, por outro lado devia ser recuperado, para permitir melhor economia do processo. Spedding e colaboradores<sup>[568]</sup> fizeram a recuperação eletrolítica do cobre em meio sulfúrico, após a eluição das TR com EDTA 2% em pH 8,5.

Powell e Spedding<sup>[568]</sup> fizeram uma revisão completa, para a época (até 1959), do uso de agentes quelantes na separação de TR por troca iônica e descreveram a planta piloto do Laboratório Ames. Indicaram como agentes mais promissores o EDTA e o ácido N'-(2-hidroxi-etil)etilenodiamino-N,N,N'-triacético. Vickery<sup>[569]</sup> comparou a eficiência de vários eluentes para o fracionamento de TR em Dowex-50 na forma  $\text{NH}_4^+$ , encontrando que o ácido cítrico era mais eficiente que os ácidos acéticos, málico, tartárico e aminoacéticos. Em 1953, Mayer e Freiling<sup>[563]</sup> indicaram que o citrato era inferior a malato, glicolato, lactato e EDTA para a resolução dos pares Sm/Eu e Y/Tb em Dowex-50 a 87°C. Em 1951, Fitch e Russel<sup>[570]</sup> estudaram o uso de ácido iminodiacético (IDA) e nitrilotriacético (NTA) como eluente para as TR. Spedding, Powell e Wheelwright<sup>[566]</sup> apresentaram os resultados do uso de EDTA e íons retentores (Fe e Cu), considerando que a função do íon retentor é causar a redistribuição das TR no leito de resina e transportar o agente quelante para fora da coluna na forma solúvel.

Vickery considera que, de todos os métodos então descritos, o uso de EDTA e Cu-II como íon retentor é o melhor sucedido. Este processo foi desenvolvido até o ponto onde colunas de 30" de diâmetro ou mais largas foram usadas para separar grandes quantidades de TR. Powell e Spedding usaram as razões das constantes de estabilidade das TR individuais com os complexantes EDTA e N'-(2-hidroxi-etil)etilenodiamino-N,N,N'-triacético (HEDTA) para prever satisfatoriamente o comportamento das misturas de TR durante a eluição. Estes autores<sup>[568]</sup> qualificam os vários ácidos aminopoliácéticos como eluentes para as TR.

#### 5.1.1 - Ácido Nitrilotriacético (NTA)

As espécies  $\text{H}_3\text{Ch}$  do NTA são pouco solúveis em água. O uso de Cu-II como íon cisalhador é útil, mas o reaproveitamento do eluente (reciclagem) é difícil. Embora os fatores de separação sejam pequenos, é útil para a separação dos grupos TR leves e TR pesadas. As TR intermediárias são separadas pobremente, e o Y é eluído na região do Sm, Eu e Gd.

#### 5.1.2 - HEDTA

As espécies  $\text{H}_3\text{Ch}$  são bem solúveis em água, permitindo o uso de  $\text{H}^+$  como cisalhador e é fácil reciclar o reagente. A limitada solubilidade dos quelatos RCh no final da eluição das TR pesadas restringe a concentração do eluente, geralmente não mais que 5g/l. Os fatores de separação são pobres para as TR do meio da série, i. e., Sm-Ho, mas são bons nos dois extremos da série La-Lu. Os resultados para a resolução Lu/Yb são excelentes. Ítrio é eluído entre Nd e Sm.

#### 5.1.3 - EDTA

As espécies  $\text{H}_4\text{Ch}$  são pouco solúveis em água.<sup>[572]</sup> Cobre como retentor é necessário para uma boa resolução, e a concentração do eluente (EDTA) é restrita a menos que 0,015M, devido também à moderada solubilidade de ambos  $\text{Cu}_2\text{Ch}$  e dos complexos das TR, HRCh leves. Os complexos HRCh das TR pesadas são um pouco mais solúveis. O pH também é crítico, sendo recomendada a faixa de 8,3-8,5 para solução 0,015M. Os fatores de separação são bons, exceto para Eu e Gd. Embora os fatores de separação Lu/Yb sejam razoáveis, a resolução deste par não é boa, provavelmente devido à lenta velocidade de troca dos íons fortemente quelados. O Y elui entre Tb e Dy.

#### 5.1.4 - DCTA (ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N'-tetraacético)

As espécies  $\text{H}_4\text{Ch}$  são pouco solúveis em água. Para melhorar o fracionamento deve-se usar Cu-II como retentor. A reciclagem do eluente é difícil. Os fatores de separação são bons e até melhores que com EDTA, mas a alta estabilidade dos quelatos pode contribuir para a resolução mais pobre. Provavelmente Y elui entre Tb e Gd. Além disso, o custo do DCTA é mais alto que para NTA, EDTA e outros congêneres.

#### 5.1.5 - DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético)

As espécies  $\text{H}_5\text{Ch}$  são moderadamente solúveis em água, de modo que se pode usar Cu-II e  $\text{H}^+$  como retentores. O pH não é crítico. Os fatores de separação das TR leves são bons, mas a inversão da seqüência das constantes de estabilidade ocorre na posição do Dy. Isso complica a separação do Sm ao Lu. Dy é a primeira TR a ser eluída na coluna. O Y elui entre Nd e Sm.

#### 5.1.6 - Ácido etilenoglicol-bis(2-aminoetil)eter-N,N,N,N'-tetraacético

Este reagente não foi muito usado nos anos passados, mas a eluição pode ser feita usando Cu-II como retentor, bem como usar as condições indicadas por Holleck e Hartinger.<sup>[571]</sup> O ácido livre é apenas levemente solúvel em água, de modo que  $\text{H}^+$  pode ser usado como retentor. As constantes de estabilidade dos complexos podem ser usadas para avaliar o potencial de separação das TR com esse complexante.

Embora grandes quantidades de TR puras tivessem sido obtidas pelo uso do citrato como eluente,<sup>[573]</sup> o processo está longe de ser ideal. Uma objeção ao uso do citrato é que as espécies



RCit.2H<sub>2</sub>O são fracamente solúveis em água. Por isso, é necessário usar concentração de citrato abaixo de  $5 \times 10^{-3}$  M e pH em torno de 8, de modo a evitar a precipitação das TR do grupo do cério no leito da coluna. Outra objeção ao uso do citrato é o fato de as misturas Sm-Eu-Gd, Tb-Y-Dy e Yb-Lu serem resolvidas dificilmente com esse complexante.

Spedding e colaboradores<sup>[579-581]</sup> usaram citrato para a separação de TR. Além de citrato, encontram-se também trabalhos nos quais os eluentes das TR em resina catiônica forte eram tartratos e malatos. Conseguiram-se eluições eficientes com citrato de amônio 0,1% (0,0052M) e pH 8,0.<sup>[573,582]</sup> No caso de se usar H<sup>+</sup> como íon retentor, a solução de ácido cítrico efluente pode ser reusada ajustando-se seu pH com NH<sub>4</sub>OH.

Na primeira planta piloto nos USA fez-se a eluição com citrato de sódio 0,1%, pH 8, com a seguinte ordem de eluição: Yb, Tm, Er, Ho, Dy e Y. Observou-se que a separação de Dy, Y e Tb era sempre incompleta em qualquer estágio da eluição.

Em 1951, Fitch e Russel<sup>[570]</sup> investigaram o uso dos ácidos iminodiacético e nitrilotriacético como eluentes para as TR. Eluíram uma coluna de resina catiônica forte carregada com Pr, Nd e Sm e contendo traços das outras TR com NTA 0,5%, pH 5,0 para remover os primeiros elementos; depois tamponaram o eluente com 0,25% de acetato de amônio para recuperar mais rapidamente as TR remanescentes. As separações foram comparáveis às obtidas por Powell e Spedding com citrato 0,1% e pH 8,0.

Vickery<sup>[569]</sup> investigou também o uso de NTA e descobriu que o mesmo precipitava na resina quando havia H<sup>+</sup>. Lories e Carminati<sup>[574]</sup> usaram NTA para separar misturas La-Ce-Pr-Nd-Sm com Dowex-50 e pH's variáveis de 3 a 8, e obtiveram os melhores resultados numa faixa mais limitada de pH 4 a 6 e concentração de 14g/l em NTA. Holleck e Hartinger<sup>[575]</sup> usaram NTA com resultados promissores, eluindo Sm, Nd, Pr e La, separando-os quantitativamente em pH's 3,5 - 3,75, 3,8 e 4,2, respectivamente.

Os derivados do ácido aminoacético, particularmente o hidroxietiliminodiacético, o ácido iminodiacético e o ácido nitrilotriacético, se mostraram muito promissores como eluentes para as TR. Desses, o nitrilotriacético foi estudado profundamente.<sup>[574,583,571,584,585,576,586]</sup> O NTA, como o citrato, forma espécies complexas do tipo RCh, RCh<sub>2</sub><sup>3-</sup>, HRCh<sub>2</sub><sup>2-</sup> e RChOH<sup>-</sup> com os íons R<sup>3+</sup> das TR. As espécies RCh são relativamente insolúveis em água e o comportamento de eluição é marcadamente dependente do pH, variando de eluição cromatográfica em baixos valores de pH até cromatografia por deslocamento em altos valores de pH.

Fitch e Russel<sup>[570]</sup> separaram misturas Sm-Nd-Pr com ácido iminodiacético e NTA como eluente. Lories e Carminati,<sup>[574]</sup> Yia e Lories<sup>[583]</sup> e Holleck e Hartinger<sup>[571,575]</sup> usaram também NTA na faixa de pH em que prevalece a cromatografia de eluição. Holleck e Hartinger obtiveram resolução completa de Sm, Nd, Pr e La eluindo resina catiônica forte com NTA 0,5%. Topp<sup>[584]</sup> usou NTA e EDTA obtendo sucesso com eluições de NTA 0,05M tamponado com acetato de amônio a pH 4,5, com NTA 0,1M tamponado com acetato de amônio 0,5M a pH 4,0 e EDTA 0,025M tamponado com acetato de amônio a pH 4. Wolf e Massonne<sup>[576]</sup> usaram zinco como íon retentor em vez de cobre na separação de Sm, Nd-Pr-La, fazendo a eluição com NTA 2% e pH 7-8, usando a técnica

das duas colunas.

Porém, o EDTA se tornou o eluente mais popular. Vickery<sup>[569]</sup> usou EDTA diluído a pH 4,2 e 6,8, para separar as TR em resina catiônica forte na forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, evitando a presença de H<sup>+</sup> que causa a precipitação do ácido livre nos interstícios da coluna. Holleck e Hartinger<sup>[571]</sup> fizeram a separação de TR céricas em resinas nas formas H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> usando EDTA e outros ácidos aminopoliacéticos como eluentes.

Assim, devido ao inconveniente de limitada solubilidade das espécies livres H<sub>3</sub>NTA e H<sub>4</sub>EDTA (ácidos livres) formados dentro da coluna durante a eluição em pH relativamente baixo, era impraticável usar a resina na forma H<sup>+</sup>. Em 1954, entretanto, Spedding, Powell e Wheelwright<sup>[566]</sup> resolveram o problema pelo pré-condicionamento da resina com íons capazes de formarem complexos solúveis e estáveis com o agente eluente. Usaram Fe<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup> com êxito na eluição com EDTA. Determinaram também que a concentração de EDTA não deve exceder 0,015M quando se usa cobre como íon retentor<sup>[558]</sup> devido às limitadas solubilidades das espécies Cu<sub>2</sub>(EDTA).5H<sub>2</sub>O e HR(EDTA), particularmente HLa(EDTA.nH<sub>2</sub>O).

Em 1958, Wolf e Massonne<sup>[576]</sup> adaptaram a técnica do íon retentor para o NTA. Em vez de cobre usaram Zn<sup>2+</sup> como íon retentor, porque o complexo Zn-NTA é mais solúvel que o complexo Cu-NTA. Eluíram, sem dificuldade, o grupo cérico com NTA 2% (0,105M) e pH 7-8.

Brunisholz<sup>[577]</sup> recomendou o tamponamento com acetato de amônio para a eluição das TR céricas, estabelecendo que o pH para eluir o grupo cérico deve estar em torno de 4, e para eluir o grupo ítrico em torno de 3, conseguindo eluídos contendo 0,2 mols de complexos de TR/litro.

Krumholz e colaboradores<sup>[578]</sup> estudaram o uso de EDTA para a recuperação de TR puras da monazita brasileira. Sua opinião é que o EDTA pode ser empregado após a remoção de Ce e La por outros meios. Em lugar de Cu-II usou Zn-II como íon retentor, devido ao fato de que o zinco permite a recuperação do EDTA por simples acidificação e filtração.

Para separações comerciais, EDTA e NTA podem ser usados para resinas na forma R-Cu<sup>++</sup> com muita eficiência para resolver misturas de TR à temperatura ambiente. Com NTA, de preferência pode-se usar a resina na forma R-Zn<sup>++</sup>, em substituição ao cobre. Para certos propósitos, HEDTA é superior tanto ao EDTA como ao NTA, desde que usado em resina na forma R-H<sup>+</sup>. DTPA também é suficientemente solúvel em meio ácido para ser usado em temperaturas mais altas para resolver misturas de TR leves e isolar o Y em estado puro.

Embora muitos reagentes tenham sido experimentados, nenhum provou ser tão eficiente quanto o EDTA para resolver a série inteira das TR.

O uso de Cu-II apresenta certas vantagens como íon retentor quando comparado ao Zn-II, uma das quais é a que as separações feitas em leito de Cu-II são muito mais nítidas, devido à alta estabilidade do complexo Cu(EDTA)<sup>2-</sup>.<sup>[587]</sup> Uma outra vantagem, que beneficia principalmente a quem opera as colunas, é que, sendo a solução de cobre colorida, é possível visualizar todo o desenvolvimento do processo. Por estas razões, Abrão<sup>[588]</sup> sugere um método de recuperação de EDTA e Cu-II das

soluções  $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$  precipitando o cobre como  $\text{CuS}$  por geração local de  $\text{H}_2\text{S}$  com tiouréia a  $70^\circ\text{C}$ .

Na Tabela 14 comparam-se os fatores de separação obtidos nas eluições com EDTA e HEDTA, onde se observa que Gd e Eu são separados com dificuldade quando se usa EDTA e que o Y é eluído entre Dy e Tb. Na eluição com HEDTA há uma inversão na eluição do par Gd/Eu, que é caracterizada pelo fator de separação menor que a unidade.

Tabela 14 - FATORES DE SEPARAÇÃO PARA PARES DE TR ADJACENTES

PAR	EDTA	HEDTA
Lu-Yb	1,9	1,3
Yb-Tm	1,8	1,6
Tm-Er	3,1	2,0
Er-Ho	1,8	1,2
Ho-Dy	2,6	1,0
(Dy-Y)	1,6	-
(Y-Tb)	1,5	-
Dy-Tb	2,3	1,0
Tb-Gd	4,2	1,0
Gd-Eu	1,1	0,7
Eu-Sm	1,5	1,0
Sm-Nd	3,2	2,6
Nd-Pr	1,8	1,8
Pr-Ce	2,5	2,8
Ce-La	3,7	5,0

A limitada solubilidade de algumas espécies, particularmente Tm(HEDTA), Yb(HEDTA) e Lu(HEDTA) requer o uso de concentrações do eluente mantidas acima de 0,018M à temperatura ambiente, mas em temperaturas acima de  $90^\circ\text{C}$  concentrações superiores a 0,072M têm sido usadas com sucesso.

Brunisholz<sup>[589]</sup> também usou a técnica das duas colunas para a separação individual das TR e usando  $\text{H}_4\text{EDTA}$  0,1-1,0% como eluente. Fez depois uma modificação no processo, usando uma só coluna e carregando-a com solução de TR já complexadas com EDTA e continuou a eluição com sais de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{++}$  do EDTA (0,2M), obtendo eluídos com 0,6 equiv.g/L em TR. Observar que Spedding<sup>[566]</sup> empregou uma resina na forma Cu-II e teve alguma dificuldade pela formação de precipitado  $\text{Cu}(\text{Cu-EDTA}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pouco solúvel, durante a eluição.<sup>[590]</sup> O autor usou uma coluna carregada com Cu-II e  $\text{NH}_4^+$ . A solução carga contendo as TR e EDTA 0,1M era percolada na coluna; o eluído contendo Cu-EDTA era recuperado para o reaproveitamento do cobre e do EDTA. Terminada a eluição do cobre, continuava-se a eluição com  $\text{NH}_4\text{EDTA}$ .

Hagiwara<sup>[591]</sup> estudou a eluição das TR com EDTA e  $20^\circ\text{C}$  em resinas de vários cruzamentos na resolução do par Pr/Nd. Usou como íons retentores: Zn-II, Cu-II e  $\text{NH}_4^+$ . Concluiu que Zn é eficiente para fracionar as TR, exceto as pesadas (Er-Lu). Como era previsto teoricamente, a resina

Dowex 50w-X16 tem velocidade de difusão muito lenta para as TR. O autor calculou os valores das alturas equivalentes das placas teóricas considerando o fator de separação Pr/Nd como 1,8 na presença de EDTA. Apresentou neste trabalho os vários valores de HETP para Dowex 50 de vários cruzamentos e granulometria.

Hagiwara e colaboradores<sup>[592]</sup> conseguiram resolver o par Er-Tm em resina poliestireno-sulfonada eluindo com EDTA a  $60^\circ\text{C}$  e encontrando um fator de separação de 2,02, usando EDTA 0,015M e a coluna de separação na forma Cu-II. Calcularam a altura da placa devido à difusão em filme, a qual está de acordo com a HETP calculada a partir dos dados de extração em contracorrente. O fator de separação de duas TR adjacentes na presença do agente quelante é de máxima importância. Geralmente, o fator de separação para o par é expresso como a razão entre as duas constantes de estabilidade.<sup>[593]</sup> O valor médio para o fator de separação de 2,02, para Er-Tm, a  $60^\circ\text{C}$ , com Dowex 50w x-8, 500-100 mesh, EDTA pH 8,5, mostrou que a dependência é muito pequena. Os autores encontraram valores para HETP variando de 0,7 a 2,8cm no sistema estudado.

A eficiência de separação com resinas catiônicas fortes e ácidos alfa-monoidroxicarboxílicos de diferentes comprimentos de cadeias tem sido estudada. Há um tamanho ótimo de cadeia para a seletividade máxima, por exemplo, as TR pesadas são melhor separadas com lactato de amônio e as TR leves com alfa-hidroxiisobutirato de amônio. Ácido glicólico separa Dy de Y.<sup>[594]</sup>

As constantes de formação dos quelatos de TR adjacentes com vários ácidos aminopolicarboxílicos são suficientes para tornar estes ácidos úteis para as separações em resinas catiônicas. As constantes de complexação aumentam quase que regularmente com o Z para os complexos de certos quelantes com EDTA e 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, tornando as espécies desse tipo potencialmente úteis para as separações envolvendo a série inteira das TR. Esses dois ácidos tetraacéticos são insolúveis e precipitam se a acidez do sistema é alta.

O Y é sempre uma preocupação. A sua posição na eluição depende tanto da estabilidade de seu complexo como da afinidade pela resina. O valor da constante de estabilidade cai entre Sm e Eu e a afinidade pela resina cai entre Dy e Ho. Na eluição da série completa ele deve sair entre Gd e Tb.<sup>[595]</sup>

Outros eluentes têm sido experimentados. Com tiocianato ocorre a formação de complexos do tipo  $\text{R}(\text{SCN})_2\text{Cl}$ , encontrando fatores de separação para TR adjacentes de 1,1 a 1,2.<sup>[596]</sup> Eles são menores do que os fatores de separação encontrados para os alfaidroxibutiratos, da ordem de 1,6.<sup>[596,597]</sup>

A produção de Y de alta pureza pode ser conseguida com troca iônica.<sup>[598,599]</sup>

Trabalhos com promécio são raros na literatura, por se tratar de um radioisótopo de fissão. Wheelwright<sup>[600]</sup> fez um estudo de comparação dos agentes para eluição e purificação do Pm. Experimentos de laboratório mostraram que o ácido nitrilotriacético (NTA) é reconhecidamente superior ao EDTA ou ao ácido dietilnotriaminopentaacético (DTPA), ambos usados anteriormente, para a purificação em escala de quilograma de Pm por troca iônica. Com NTA a  $60^\circ\text{C}$  a posição do Y mudou da zona crítica Sm-Pm-Nd (com DTPA a seqüência é Sm-Y-Pm) para um lugar à frente do

Gd. A eluição tem a seqüência: Y, Gd, Eu, Sm, Pm, Nd, Pr. O tempo requerido para a purificação de 300.000 Ci de Pm foi reduzido de 21 dias com EDTA, ou 6 dias com DTPA, para menos de 3 dias com NTA.

Powell<sup>[601]</sup> reviu o grande número de eluentes propostos para a separação de TR individuais por resinas. De todos eles, o ácido N-hidroxietilenediaminotriacético (HEDTA) e o DTPA têm sido os melhores sucedidos para a purificação de TR individuais leves em escala macro. Usou-se EDTA e Zn como íon retentor numa primeira planta piloto. Resultados de laboratório usando EDTA, HEDTA e DTPA mostraram as condições ótimas de eluição para cada um deles.<sup>[602]</sup> O complexante DTPA mostrou-se superior, com barreira de Zn-II. Interessante observar as diferentes seqüências de eluição:

- |   |                          |
|---|--------------------------|
| a) Zn, Al, Y, Gd, Eu, Sm, Pm, Nd, Pr, Ce e La | com 0,012M EDTA, pH 8,5  |
| b) Gd, Eu, Sm, Y, Pm, Nd, Pr, Ce e La         | com 0,030M HEDTA, pH 5,0 |
| c) Ho, Gd, Eu, Sm, Y, Pm, Nd, Pr, Ce e La     | com 0,050M, DTPA, pH 6,5 |
| d) Y, Gd, Eu, Sm, Pm, Nd, Pr, Ce e La         | com 0,105M, DTPA, pH 6,4 |

Observou-se também que com EDTA o pH é um fator sensível: abaixo de pH 8 os complexos metálicos precipitam, e acima de pH 8,8 as TR passam a-barreira do Zn-II.

Taniguchi e colaboradores<sup>[603]</sup> demonstraram um processo de cromatografia contínua de deslocamento com separação por troca iônica do sistema binário Nd/Pr, podendo o mesmo processo ser aplicado para qualquer separação por cromatografia de deslocamento.

As TR mais abundantes, La-Er e Y, são produzidas em grande quantidade usando técnicas de extração.<sup>[604]</sup> Porém, para as TR menos abundantes como Tm, Yb e Lu, a escala dos circuitos de extração por solventes fica antieconômica. Neste caso é preferível usar troca iônica, que também é vantajosa quando se quer obter TR de elevada pureza. Geralmente, na grande maioria dos casos, usam-se colunas de leito fixo de resina para esse tipo de troca iônica por deslocamento.

Uma tentativa para se ter uma coluna cromatográfica que trabalha verdadeiramente num sistema contínuo foi realizada, com sucesso, nos Oak Ridge National Laboratories, em meados de 1970,<sup>[605-607]</sup> sendo classificada como cromatografia anular contínua (CAC). Este tipo de processo foi, no início, usado mais para a prática de química analítica, mas representou o primeiro passo para tornar o método mais prático numa escala comercial. Os autores conseguiram fazer separações de misturas de TR usando o processo CAC sob as condições de cromatografia de eluição.<sup>[608]</sup> Usaram resina catiônica forte e ácidos alfa-hidroxycarboxílicos como eluentes em geral e, lactato de amônio em particular. Os autores demonstraram a eficiência do processo de deslocamento contínuo (CDC) na separação do par Nd/Pr. Usaram solução contendo 150g/l de Nd e de Pr com nitratos e fizeram a eluição com 5g/l de N-(2-hidroxietil)etilenodiaminotetraacético (HDTA) na forma do sal de amônio e resina Dowex 50W-X8. O equipamento tem as dimensões de 27,9cm de diâmetro por 60cm de comprimento (cromatógrafo anular). Detalhes da construção deste equipamento e o modo operatório estão descritos.<sup>[605-607]</sup>

O cromatógrafo anular foi carregado com resina até a profundidade de 22,8cm, e no topo colocada uma camada de 10cm de pérolas de vidro. Um distribuidor múltiplo serve para a alimentação, eluente, regenerador e água de lavagem, localizados em posições fixas. O cromatógrafo gira enquanto se fazem as adições das soluções, numa seqüência de adição ao redor da circunferência do cromatógrafo. Como esperado, Nd é eluído antes que o Pr.

As instalações pioneiras da Michigan Chemical Corporation, em Saint Louis, Michigan, compreendiam uma unidade de troca iônica com colunas pequenas, para ordem de algumas gramas de TR, e uma instalação gigante, com colunas para a obtenção de toneladas de TR por troca iônica.<sup>[676]</sup> Neste trabalho pode-se ver a foto destas instalações.

## 5.2 - Resinas Aniônicas

A tendência de as TR formarem complexos com íons inorgânicos simples, de natureza aniônica, é menos intensa, de modo que sua fixação e separação com resinas aniônicas é bem menos divulgada. Contudo, as TR podem ser relativamente bem retidas em resinas aniônicas a partir de soluções contendo tiocianato, sulfato e nitrato. No caso de nitrato<sup>[609]</sup> a absorção é marcadamente melhorada pela alta concentração do íon nitrato, particularmente nitrato de lítio, e diminui com o aumento da acidez. A fixação das TR pela resina aumenta da mais leve para a mais pesada, e difere de um fator 1,4 para as TR adjacentes.

Subbaraman e colaboradores<sup>[610]</sup> estudaram a separação individual de TR em resina aniônica forte e trifosfato de sódio, demonstrando que elas formam complexos aniônicos com este ligante numa grande faixa de pH. Há evidência de formação de bis-trifosfatos de TR complexadas na solução quando se usa o trifosfato de pentasódio. A retenção em resina aniônica é quantitativa em pH 2-10. Os autores usaram HCl para eluir os complexos. Contudo, a resolução é pobre. Usaram trifosfato para eluir as TR numa resina catiônica, separando, por exemplo, Sm, Nd e Pr, com o eluente em pH 2-5. Conseguiram, por exemplo, uma boa resolução de Sm e Nd com trifosfato de sódio 0,4% e pH 3,6, tendo conseguido resolver também o par Nd/Pr.

A separação por troca aniônica usando um dado agente quelante depende de alguns fatores diferentes daqueles da troca catiônica, usando os mesmos quelantes.<sup>[615]</sup> Por exemplo, quando se usa EDTA a ordem de eluição não é a ordem inversa das constantes de estabilidade, como na troca catiônica. A ordem para resina aniônica é:<sup>[616]</sup> Lu, Yb, Tm, Er, Ho, La, Dy, Ce, Tb, Pr, Nd, Gd, Pm, Sm e Eu. Os coeficientes de distribuição crescem do La ao Eu e depois decrescem com Z crescente. Os fatores de separação para os pares vizinhos são: 2,92 - 1,49 - 1,34 - 1,27, 1,15 - e 1,11, do La ao Eu e 0,66 - 0,53 - 0,45 - 0,51, 0,54 - 0,64 - 0,63 e 0,76 do Eu ao Lu.<sup>[617]</sup>

Citrato também tem sido usado para separações em resina aniônica. A ordem de eluição é reversa da catiônica.<sup>[618,619]</sup> Mediram-se os coeficientes de distribuição em resina aniônica para Y, Nd, Pr e La usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-água-etanol.<sup>[620,621]</sup> Para La os coeficientes variam de 1000 a 100 quando o ácido aumenta de 0,001 a 0,1M. Os coeficientes de distribuição para uma TR diminuem com o aumento de concentração do sulfato de amônio e aumentam com o aumento da concentração do etanol. Em concentrações constantes de ácido sulfúrico e etanol, a adsorbabilidade aumenta na ordem Nd < Pr < Y < La. Contudo, este método oferece pouca possibilidade de uso como técnicas de separação,

dados os pequenos fatores de separação e a baixa solubilidade dos sulfatos de TR neste meio.

Estudou-se a separação em resina aniônica e  $\text{HNO}_3$ -etanol.<sup>[622]</sup> As razões de distribuição aumentam com o aumento da concentração de etanol de tal forma que é necessário usar água para remover La e Nd da coluna.<sup>[622]</sup> A separação também melhora com o aumento da concentração de etanol. Estudou-se a separação Th/TR em resina aniônica e  $\text{HNO}_3$  5M usando Pr como representante das TR.<sup>[623]</sup> Os coeficientes da distribuição para Pr variam de acordo com as concentrações do  $\text{HNO}_3$ , sendo máximos em  $\text{HNO}_3$  7M, e diminuem rapidamente com o aumento da concentração do ácido.

Estudos para o uso de tiocianato na forma de complexos das TR também mostraram que a eluição é diferente daquela em resina catiônica.<sup>[624]</sup>

Extração com aminas em meio  $\text{HNO}_3$  mostraram que o mecanismo mais se assemelha à troca em resina aniônica do que na extração com TBT.<sup>[625]</sup> Por exemplo, Ce-IV pode ser extraído por tri-n-octilamina (TOA), sendo as espécies indicadas como  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ .<sup>[626]</sup>

Wodkiewicz e Dynczynski<sup>[627]</sup> estudaram os complexos de TR com o ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N'-tetraacético (DCTA) e mostraram incomum seqüência de afinidade com relação às resinas aniônicas fortes. Em pH 4,8 todas as TR estão complexadas anionicamente, com uma carga negativa, logo os complexos são estequiometricamente 1:1. Assim, qualquer diferença de afinidade pela resina deve, pelo menos em parte, refletir diferenças na estrutura dos complexos em razão das dimensões dos átomos centrais (TR).

### 5.3 - Resinas Quelantes

Schrobigen e Lang<sup>[628]</sup> estudaram a seqüência de eluição em resina Dowex A-1 (quelante) a 25°C, pH 2 e força iônica 0,1M (NaCl) para as TR trivalentes: La < Pr < Nd > Sm > Gd  $\approx$  Tb  $\sim$  Dy < Er > Yb. Numa coluna contendo Ce e Lu, lutécio foi eluído primeiro com ácido. A seqüência de seletividade La > Lu exibida pela Dowex A-1 é invertida com respeito à tendência observada pelas constantes de formação para os complexantes relacionados ao ácido iminodiacético (IMDA),<sup>[629]</sup> ao N-metiliminodiacetato (MIMDA) e ao ácido N-benziliminodiacético (BIMDA)<sup>[630]</sup> na formação dos quelatos de La e Lu.

### 5.4 - Troca Iônica versus Solventes

É opinião geral que até hoje o processo de troca iônica é o melhor para produzir TR mais puras. Apenas para Y a extração é capaz de atingir o mesmo nível de pureza que a troca iônica. Ainda hoje várias companhias usam o método de troca iônica para separar e purificar TR. Algumas quase que exclusivamente, e outras em combinação com o processo de extração por solventes. Por exemplo, a Rhône Poulenc, um grande produtor de TR, para a produção industrial abandonou a troca iônica e usa somente extração por solventes. Troca iônica é usada pela companhia apenas em laboratório e unidade piloto. Conta a empresa Rhône Poulenc com uma planta na França, em La Rochelle e outra em Freemont, Texas, USA, trabalhando com extração por solventes, em baterias controladas por computador. Capacidade: 5000 toneladas em  $\text{R}_2\text{O}_3$  em cada planta. A unidade em La Rochelle

é equipada com mais de mil misturadores-decantadores.

A Rhône Poulenc usa duas linhas: clorídrica e nitrato. Na linha cloreto as TR pesadas são removidas primeiro, e a solução contendo as TR leves é usada para a produção de cloretos, fluoretos e óxidos e compostos para polimento. A linha nitrato é usada para a separação individual. Lantânio é extraído primeiro, seguido do cério e, ou outros lantanídeos sucessivamente, de acordo com seu número atômico crescente. O ítrio é removido dentro do grupo das TR pesadas e a posição entre esses elementos varia de acordo com os agentes extratores.

Uma desvantagem da extração por solventes é o preço operacional para a instalação de pequeno porte, porque o número de pessoas é o mesmo, independente do tamanho da unidade. Conseqüentemente, a produção de TR de menor demanda, como Ho e Er, é mais cara do que aquela para La ou Y. Por isso a Rhône Poulenc usa uma instalação por troca iônica para a pequena escala.

A Molycorp usa uma associação de processos químicos e extração. Inicialmente separaram-se TR em dois grupos: La-Pr-Nd e Sm-Eu-Gd por extração. O concentrado de La-Pr-Nd pode ser comercializado como TR livres de cério, ou processado posteriormente para as TR individuais por processo contínuo de extração. A fração Sm-Eu-Gd é tratada por um processo patenteado de redução para obter Eu-II, enquanto Sm e Gd permanecem como trivalentes. Para isso pode-se usar zinco metálico. Európio, como já conhecido, pode ser precipitado como  $\text{EuSO}_4$ , oxidado a Eu-III e vendido como óxido. Depois Sm e Gd são separados por extração com solventes.

Numa primeira fase operacional, os concentrados de terras-raras com teor de 70% em  $\text{R}_2\text{O}_3$  (minério moído) podem ser convertidos diretamente em cloretos anidros com carvão em pó, briquetagem, aquecimento 1000-1200°C em atmosfera de cloro, obtendo-se os cloretos fundidos. O monóxido de carbono é removido e oxidado a  $\text{CO}_2$  antes de liberado para a atmosfera. Os cloretos anidros podem ser usados para a produção do *mischmetal* ou qualquer outra das TR na forma elementar.

## 6. PROCESSAMENTO INDUSTRIAL

Atualmente, o grosso das TR no comércio vem da monazita e da bastnaesita. Pequenas quantidades de TR pesadas e de Y são obtidos da xenotima e como subprodutos da euxenita no aproveitamento de urânio e nióbio. Para a separação e purificação das TR individuais, os processos de troca iônica deslocaram quase que completamente os métodos antigos de cristalização fracionada e precipitação parcial, exceto para o cério, lantânio e európio. Cério é facilmente separado das outras TR porque, no estado tetravalente, suas propriedades são bem diferentes daquelas das TR trivalentes. Para a separação do európio usa-se a vantagem de sua facilidade em passar ao estado divalente e precipitar como  $\text{EuSO}_4$ . A separação do lantânio por cristalização fracionada ficou prática pela introdução de uma vaga entre La e Pr criada pela retirada do cério. Por outro lado, o lantânio pode também ser precipitado no final de uma operação na qual se usou o princípio da basicidade, obtendo-se por último o hidróxido de lantânio. Devemos lembrar ainda que, como a troca iônica deslocou com vantagens os antigos processos químicos para o fracionamento das TR, a tecnologia de extração com solventes avançou muito e ocupou o lugar da troca iônica para a produção de grandes quantidades de TR.

Na China as TR são mais abundantes que cobre, chumbo, zinco e estanho. São encontradas em 18 províncias e regiões da China, especialmente na Mongólia, Jiamgsi, Hunan e Guangdong. Os minerais mais comuns são bastnaesita, monazita, xenotima e minerais contendo TR mistas, especialmente as TR leves. Baotou é a localidade que reúne as indústrias de TR na China. Em Baotou são produzidos concentrados de TR com mais de 60%  $R_2O_3$  por uma tecnologia de abertura de minérios. Estão em operação três processos de abertura de minerais: cloração em elevada temperatura, calcinação-sulfatização em alta temperatura e o processo de decomposição por ataque alcalino. A produção industrial incluiu o *mischmetal* a partir dos cloretos mistos, a produção de óxidos individuais e os metais. Há cerca de dez plantas que produzem 200 espécies de materiais de TR, cuja capacidade é a segunda do mundo. Estudos de cristalização fracionada,<sup>[632]</sup> óxido-redução e troca iônica para o processamento das TR foram feitos já nos anos 50. Nos anos 60, estudos de extração, química de coordenação, química de sais fundidos, química analítica, processos de separação e obtenção de metais de alta pureza alcançaram elevado nível; química do estado sólido, ciências dos materiais e química quântica das TR se desenvolveram durante os últimos dez anos.

O fracionamento de todas as TR pelo método de Spedding com troca iônica se completou na China em 1958. Experimentaram-se eluentes como acetato, propionato, digliconato e outros, determinando-se as constantes de estabilidade e os correspondentes fatores de separação.<sup>[633]</sup> Verificou-se, por exemplo, que a posição do Y na eluição com acetato depende da temperatura:

Abaixo de: 20°C Tb-Dy-Gd-Ho-Er-Yb-Sm-Tm-Y-Nd  
50°C Yb-Tm-Er-Ho-Dy-Tb-Gd-Sm-Y-Nd  
80°C Yb-Tm-Er-Ho-Dy-Tb-Gd-Y-Sm-Nd  
90°C Yb-Tm-Er-Ho-Dy-Tb-Y-Gd-Sm-Nd

Usou-se a técnica para a eluição simultânea em temperatura ambiente e a quente, para a obtenção de  $Y_2O_3$  de pureza 99,9999%.<sup>[634]</sup> Usou-se o ácido alfa-hidroxiisobutírico como eluente e cromatografia líquida de alta eficiência para a separação rápida de 16 TR. Estudou-se a separação de TR por cromatografia de troca iônica de alta eficiência e deslocamento por quelatos.<sup>[635]</sup> Usou-se um método de cromatografia de adsorção/formação de complexos para a purificação de TR impurificadas com metais pesados, percolando-se a solução em carvão ativado impregnado com agentes complexantes como 8-hidroxiquinolina, 5,7-dibromo-8-hidroxi-quinolina, beta-nitroso-naftol, dimetilglioxima, para a remoção de Fe, Cu, Co, Ni e Pb, reduzindo os mesmos a menos de 1ppm.<sup>[636]</sup>

Em 1986 entrou em operação, na China, uma nova unidade de extração contínua para a separação de TR leves e médias, em escala industrial. São obtidas nesta instalação sete tipos de óxidos de TR de boa pureza, usando um só agente extrator.

Com o advento do catalisador automotivo, a Usina Rhône Poulenc Minerale Fine, de La Rochelle, França, desenvolveu um tipo de óxido de cério de alta área específica. Dois outros óxidos  $CeO_2$  foram preparados com distribuição homogênea de tamanho de poros ajustados por efeito de temperatura a 40 - 90°C. Um terceiro tipo de  $CeO_2$ , de área específica de 100 - 200m<sup>2</sup>/g e distribuição de poros de 10 - 20Å e 90 - 100Å, também está em produção nessa fábrica.

Saleh<sup>[637]</sup> fez um estudo para a separação de cério e sua purificação, partindo de areias monazíticas

Saleh<sup>[637]</sup> fez um estudo para a separação de cério e sua purificação, partindo de areias monazíticas do Egito. A partir de soluções de nitrato de Ce-III separou o cério como sulfato duplo de sódio; o precipitado é tratado com NaOH 18% e secado a 110°C para obtenção do óxido cérico. Este foi purificado com TBP/querosene, obtendo cério de pureza espectroscópica.

Os resultados do trabalho com sulfato duplo de cério e sódio se comparam com os de Pilkington e Wylle.<sup>[638]</sup> A purificação de cério por solventes vem sendo estudada há anos. Imre<sup>[639]</sup> e Bock<sup>[640]</sup> obtiveram cério puro por extração com éter em meio  $HNO_3$  concentrado. Glendenin e colaboradores<sup>[641]</sup> e Chung<sup>[642]</sup> usaram metilisobutilcetona para a extração do cério de  $HNO_3$  8-9M. Warf<sup>[643]</sup> examinou vários solventes orgânicos e indicou que nitrometano e TBP são satisfatórios para resistir à forte ação oxidante do nitrato de Ce-IV. Saleh<sup>[637]</sup> completou a purificação do cério dissolvendo o óxido cérico com  $HNO_3$  concentrado a quente e fazendo purificação com TBP 35%-querosene, conseguindo uma fase orgânica com 70g  $CeO_2$ /l e deixando menos de 20% do cério total na fase aquosa, o qual pode depois ser reciclado. A fase orgânica é lavada com  $HNO_3$  1M para remover um pouco das outras TR extraídas. Finalmente, o cério é revertido da fase orgânica com  $NaNO_2$  0,1M usando-se duas reversões com igual volume de fase orgânica.

Atualmente, embora se observem tendências de aumento de produção de TR e diminuição de seus preços, várias empresas no mundo continuam atraídas pela comercialização desse material. Ao que tudo indica, mesmo com a entrada em operação de usinas à base de extração por solventes, os produtores devem estar atentos para introduzir sistemas versáteis em suas linhas de produção, por uma questão de concorrência. Este parece ser o caso da China, com suas diversas fábricas de TR e uma enorme diversidade de produtos, que vai do curtimento de couro à agricultura.

Estima-se hoje uma reserva assegurada de 50 milhões de toneladas de  $R_2O_3$  (monazita e bastnaesita). A China sozinha representa 80% dessa reserva, contando com a reserva de minério de ferro na Bayan Obo, Mongólia. Nos Estados Unidos, em Mountain Pass, as reservas de bastnaesita e alguns outros minerais atingem 5 milhões de toneladas. Seguem-se depois Austrália, África do Sul, Índia, Tailândia, Malásia e Indonésia.

Os problemas de produção começam já no beneficiamento, especialmente as separações magnéticas e eletrostáticas a seco de minérios finamente moídos, especialmente monazita e xenotima. Acresce aqui mais uma dificuldade: a radioatividade natural do minério, principalmente na monazita, industrializada no Brasil. Atualmente, o rigor na observação de trabalhos com materiais radioativos e atendimento às normas vigentes têm como consequência o encarecimento das instalações. Já para minérios do tipo bastnaesita e apatita o industrial deve considerar os problemas de flotação. Na hipótese de uma indústria usar apenas um tipo de minério, o problema poderá ser mais simples, porém, em caso de mais de uma fonte de TR, as linhas de produção devem ser cuidadosas na escolha do fluxograma de processo. Inclui-se aí o tratamento inicial do minério, antes de sua abertura química.

Por exemplo, a Molycorp usa um concentrado de alto teor em bastnaesita (ano 1988), o qual é ustulado antes da dissolução com ácido. Devido à oxidação do cério durante a calcinação (ustulação) o resíduo da dissolução ácida representa um concentrado de cério com aproximadamente 85% de  $R_2O_3$ , dos quais a maior parte é  $CeO_2$ . Grande parte deste material parece ser comer-

cializada como tal para finalidades de polimento. A empresa continua depois o fluxograma para o fracionamento das TR trivalentes. Esse processo empregado pela Molycorp às vezes é referido na literatura como "Processo Bastnaesita". Observe-se aqui que a tendência mundial, por causa de problemas ambientais, é abandonar o processamento ácido para a abertura de minérios.

Outros importantes produtores usam o processo alcalino. É o caso da Rhône Poulenc em La Rochelle, França, W. R. Grace em Chattanooga, USA, a NUCLEMON no Brasil, a Indian Rare Earth em Alwaye, Índia, a ARE e MAREC em Ipoh (Malásia). Estes produtores usam o processo com NaOH em alta temperatura para monazita e xenotima, ambas finamente moídas. O primeiro subproduto é o fosfato trissódico, também comercializado. Desses produtores, pelo menos a Rhône Poulenc e a NUCLEMON aplicam a técnica de lixiviação fracionada para a dissolução dos hidróxidos de TR antes de entrar no fracionamento das TR individuais.

Um produtor tradicional, de muitos anos, do *mischmetal* é a T. Goldschmidt, na Alemanha. Esta empresa usava, pelo menos até 1984, o tratamento da bastnaesita pelo processo pirometalúrgico fazendo a cloração direta para a obtenção dos cloretos anídras. Este mesmo processo poderá ser usado para a abertura de xenotima e monazita.

Apesar de estes fluxogramas, já bem divulgados, especialmente a abertura alcalina, vez por outra divulgam-se tentativas de alternativas. Assim Kizil e Welch<sup>[644]</sup> estudaram a otimização da reação com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para a formação dos fosfatos duplos Na<sub>3</sub>R(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e posterior dissolução do produto com HCl diluído, tornando possível a abertura da monazita e a separação dos óxidos de monazita com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaF em proporções mássicas de 20-1, à temperatura de 700°C durante 16 horas. Esse produto é tratado com HCl para extrair as TR, deixando um resíduo contendo CeO<sub>2</sub> e ThO<sub>2</sub>. Os cloretos de TR seguem depois para a separação fracionada.

O interesse e consumo de cério vem crescendo. Por isso, nos últimos anos, a Molycorp, subsidiária da Unocal Corporation, expandiu suas instalações e dobrou a capacidade de produção de cério puro em Mountain Pass, Califórnia, liberando assim as plantas de York, Pensilvânia, para as outras TR puras, por exemplo, triplicando a capacidade para Nd puro e dobrando a capacidade de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro em Louviers, Colorado e Y metálico em Washington, Pensilvânia.<sup>[645]</sup> A Rhône Poulenc também vem aumentando sua produção. A Rhône Poulenc e antecessores têm cem anos de experiência no processamento das TR. Foi a primeira empresa a empregar solventes (1960) em escala industrial em suas duas plantas, La Rochelle, França e Freeport, Texas, USA e na sua terceira que será em Perth, Austrália. A empresa produz TR individuais de pureza 90 a 99,999% por solventes. A China também, hoje o maior fornecedor de matéria-prima para o Japão, está com uma capacidade de fundição de TR de 170 toneladas/ano.<sup>[646]</sup> Apenas para aplicação na fabricação de ímãs permanentes a produção de TR metálicas, que já era cerca de 240 toneladas em 1981,<sup>[647]</sup> assim distribuída: USA 50, Extremo Oriente 140 e Europa Ocidental 50, continua crescendo. A General Motors Corporation iniciou em 1984/1985 uma nova planta em Anderson, Indiana, USA, para a produção de magnetos do tipo Nd-Fe-B, registrados como "Magnetquenches", destinados aos motores de arranque dos automóveis.<sup>[648]</sup>

Se por um lado aumenta a produção de concentrados de TR, de TR em grupos, de TR individuais como óxidos, metais, ligas e outros produtos, buscam-se novas ocorrências mineralógicas. Vijayan<sup>[649]</sup> fez um levantamento das novas ocorrências, processamento e usos industriais das TR,

monazita, xenotima, bastnaesita. Faz ainda um resumo dos usos, suprimento e demanda.

Em 1987 a Austrália, por meio da West Coast Holding and Pacific Investment, iniciava a construção de uma unidade piloto de tratamento para o depósito de TR, como estudo de viabilidade do depósito com reservas da ordem de 4,9 milhões de toneladas.<sup>[650]</sup> No Sri Lanka foi feita interessante descoberta de grandes depósitos de monazita, avaliados em US\$ 300 milhões. O minério está abaixo do leito do mar e pode ser recuperado imediatamente, havendo já tecnologia disponível segundo a informação.<sup>[651]</sup> Ao que tudo indica, o primeiro depósito comercial de Y nos Estados Unidos foi descoberto em 1985 e tem uma estimativa de 5 milhões de quilos em Y.<sup>[652]</sup> O mineral (eudialita) contém Y e Zr, sendo que os primeiros testes indicaram que o mineral pode sofrer uma lixiviação convencional. A Molycorp Incorporated e a Mescalero Apache Tribe entraram em acordo para desenvolver o mencionado depósito.

Aplan<sup>[653]</sup> fez um levantamento dos produtos de tratamento de minerais de TR. Considera que, por exemplo, apesar de conhecidos mais de cem minerais que contêm TR, apenas alguns contribuem com a maioria da ocorrência destes elementos. O mineral principal ainda é a monazita, recuperada por gravidade, meios magnéticos e eletrostático, e flotação, como meios de concentração, enquanto outras importantes fontes minerais, a bastnaesita, um fluorcarbonato de cério (CeFCO<sub>3</sub>) e outras TR, são concentradas só por flotação. Outras fontes menos importantes no momento estão sendo usadas, como a apatita, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,OH), na qual as TR estão presentes desde traços até 10% como R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A produção primária de minerais de Y e TR está, de um modo geral, na ordem de produção: USA, Austrália, China, Malásia, Rússia, Brasil, Canadá, Sri Lanka, Tailândia, Zaire e Madagascar. A produção principal nos USA é a bastnaesita, enquanto a monazita é o minério primário produzido no resto do mundo. China tem também substancial produção de bastnaesita, e praticamente dispõe de quase 80% das fontes mundiais conhecidas. O autor apresenta uma lista das principais espécies minerais conhecidas contendo TR. Inclui a apatita e outros minerais fosfatados que poderão ser importante fonte de TR, como subprodutos da produção de ácido fosfórico e urânio.

Descreve a recuperação de monazita por flotação, obtendo um produto 94% puro e o tratamento químico para abertura.<sup>[654]</sup> Indica um fluxograma simplificado para a planta de Mountain Pass, Califórnia, baseado no fluxograma original<sup>[655]</sup> e modificações posteriores,<sup>[656,657]</sup> da Molycorp/Unocal. Indica ainda o tratamento químico para a apatita, fluorapatita e fluoridroxapatita, citando uma usina na Finlândia que recupera TR como subproduto da produção de ácido fosfórico.<sup>[658]</sup> Para exemplificar, a apatita de Mineville, N. Y., USA, tem teores de TR variando de 3 a 35%, teores de Th de 0,01 a 0,33% e de U de 0,015 a 0,2%.<sup>[659]</sup> A apatita de origem marinha, minerada para produção de fertilizantes, constitui uma futura boa fonte de TR. Exemplo é a apatita de Bone Valley Formation, Flórida, com teores de 0,01% Y e 0,05% TR; os fosforitos nos USA têm teor médio de 0,16% TR.

A recuperação de TR de rochas fosforadas na Rússia é feita a partir da dissolução nítrica e precipitação seletiva com amônia, uréia e óxido de cálcio; num outro processo, as TR são recuperadas do ácido fosfórico resultante da dissolução do minério com ácido sulfúrico.<sup>[658,660]</sup> Num processo conceitual para a recuperação em ácido fosfórico, este ácido e o U são extraídos com álcool amílico

conceitual para a recuperação em ácido fosfórico, este ácido e o U são extraídos com álcool amílico terciário e as TR, no refugado, são reaproveitadas com TBP.<sup>[661]</sup> Num outro fluxograma U é extraído com TBP, e depois o pH do refugado acertado para aproximadamente 1 com NH<sub>4</sub>OH e as TR extraídas com TBP.<sup>[662]</sup> O ácido di-(2-etilxil)fosfórico (DEHPA) tem sido usado como excelente agente extrator para as TR, quer de meio HCl<sup>[663]</sup>, quer de meio HNO<sub>3</sub>.<sup>[664]</sup>

Outras fontes de TR são a xenotima, um fosfato de ítrio, a maior fonte de Y, recuperado como subproduto da mineração de estanho ou retirada das areias de praias (Austrália, China, Malásia e Tailândia).<sup>[658]</sup> Euxenita<sup>[658]</sup> e gadolinita, Be<sub>2</sub>FeY<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, encontradas em Quebec, Canadá,<sup>[658]</sup> brannerita e uraninita, encontrados no Huronian Conglomerate, em Ontário, Canadá, do qual se aproveitam as TR numa instalação que entrou em operação no ano de 1965, em Denninson Mines, Elliot Lake, Ontário, que usa extração por solventes para recuperar principalmente o Y. Esta planta foi modernizada recentemente.

O pirocloro, (Na,Ca)<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH,F), é outra fonte promissora de TR, na qual os íons alcalinos são substituídos por Y e pelas TR. Grandes depósitos de pirocloro são conhecidos em Oka, Quebec, Canadá, e em Araxá, Brasil. Os teores de TR variam de acordo com a jazida, mas, por exemplo, a ocorrência de Oka tem um teor variável de 2,5 a 11,8% em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (incluindo o Y), com média estimada em 10%, sendo que Ce, La, Nd e Y predominam nesse tipo de pirocloro. Como o grosso do concentrado de pirocloro é tratado metalurgicamente, na produção de ligas Fe-Nb em Araxá, a recuperação das TR ainda depende de investimento na tecnologia para o desenvolvimento dos processos.

Monazita é normalmente processada por decomposição com hidróxido de sódio para produzir depois os cloretos de TR, hidróxido de Th e U e fosfato trissódico como subproduto. A maior parte dos cloretos de TR é usada para a fabricação dos catalisadores FCC. Mais recentemente os produtores de catalisadores têm mostrado preferência para os cloretos de TR com baixo teor de Ce (enriquecimento em La), em vez da mistura natural como originada da monazita.

Swaminathan, Nair e John<sup>[665]</sup> discutiram um processo para produzir TR empobrecidas em Ce, usando a dissolução gradativa com HCl. O processo consiste em secar os hidróxidos mistos de TR, Th e U, seguido da lixiviação com HCl sob condições específicas. No processo convencional da abertura de monazita com NaOH<sup>[666]</sup> o minério é digerido a 140°C. Eliminado o fosfato trissódico por lavagem com água, faz-se a solubilização das TR por tratamento controlado com HCl (até pH 3), enquanto o Th fica no precipitado. Os RCl<sub>3</sub> são evaporados e cristalizados diretamente em tambores de ferro para a comercialização. Detalhes desse processo estão na literatura.<sup>[666,667]</sup> Os autores recomendam a secagem dos hidróxidos de Th e TR em camada de 5mm de espessura durante 12 horas a 160°C, conseguindo-se oxidar cerca de 95% do cério nas primeiras 6 horas, e após mais 6 horas 98% do cério são oxidados. Rotineiramente faz-se a oxidação durante 6 horas a 160°C. Os hidróxidos são empastados com água e lixiviados com HCl 1:1 até pH 3,0, a 70°C, durante 4 horas, e filtrados. Recuperam-se assim 95% das TR, contendo menos de 10% de cério. Este é recuperado da torta de Th, por redução a Ce-III com sulfito de sódio, considerado o melhor redutor, a 90°C durante 5 horas, pH 1,5. Cerca de 90% do U, 10% do Th e todas as TR presentes na torta são dissolvidas junto com o cério. Depois, Th e U são precipitados a pH 5-6, deixando a maior parte do cério em solução. Obteve-se assim cério de pureza 82 a 85% (CeO<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Um processo para a abertura da bastnaesita com ácido sulfúrico faz o ataque com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% a 200°C, quando ocorre liberação de CO<sub>2</sub>, HF, SiF<sub>4</sub> e depois a temperatura é elevada para 900°C, obtendo-se os sulfatos de TR sólidos.<sup>[668]</sup> Os sulfatos de TR são extraídos depois com água fria.

Para a monazita, além dos processos com ácido sulfúrico, já não mais recomendados, e com NaOH, um novo fluxograma usa carbonato de sódio e pequena quantidade de NaF, sinterizando a monazita a 700°C, obtendo-se cério e tório na forma de óxido e as demais TR como fosfatos duplos. Estes são lixiviados com HCl diluído, recuperando-se aproximadamente 95% das TR.<sup>[668,644]</sup>

Kremers<sup>[669]</sup> apresentou um bom resumo sobre a tecnologia das TR, indicando, por exemplo, que o tratamento ácido da monazita não mais é usado pelas razões das dificuldades de separação adequada de tório e fosfato das TR, e os problemas para o gerenciamento dos resíduos ácidos que afetam o meio ambiente. Apresentou um resumo sobre a tecnologia de separação via troca iônica, extração por solventes, preparação de metais e ligas e suas propriedades.

O uso de óxido de cério como catalisador automotivo tem incentivado a busca de procedimentos para a obtenção de um óxido com as especificações exigidas, especialmente um material com elevada área superficial, da ordem de 50-60m<sup>2</sup>. Powell e colaboradores<sup>[670]</sup> apresentaram um método para a obtenção de CeO<sub>2</sub> por secagem com nebulização (spray drying). Estudaram a estabilidade térmica do CeO<sub>2</sub> (pó) em 500 a 1100°C.

Várias publicações indicam meios para tentar a obtenção deste tipo de óxido de cério, entre elas Mazdiyasn<sup>[671]</sup> usou a hidrólise de isopropóxidos de lantanídeos, o cério incluído, para a obtenção dos hidróxidos, os quais eram secados e calcinados. Uma desvantagem dessa técnica é a síntese do alcóxido precursor, que é complicada, requer ambiente livre de ar e água. Alvero<sup>[672]</sup> obteve o óxido de cério por calcinação de precipitados obtidos com amônia sobre nitrato de cério. Fierro<sup>[673]</sup> usou esta mesma técnica, mas aumentou a área do CeO<sub>2</sub> de 30 a 60m<sup>2</sup> por meio do controle da decomposição térmica. Sudhkar e Vannice<sup>[674]</sup> partiram do próprio CeO<sub>2</sub> e o hidrolisaram novamente e depois calcinaram, mas os resultados não foram satisfatórios. O trabalho de Powell e colaboradores<sup>[670]</sup> se baseia no procedimento de Courthy e colaboradores.<sup>[675]</sup> Partem de mistura de nitrato de cério contendo citrato, usando Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,5M e HCl 0,5M e HNO<sub>3</sub> 1,0M, fazendo-se a atomização desta mistura num bico espargidor, com temperatura de 410°C, e depois o óxido obtido é calcinado a 500°C.

## 7. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Química de Coordenação de TR é um capítulo vastíssimo e não se pretende cobri-lo por inteiro aqui, mas sim dar um breve relato, especialmente cobrindo os tópicos que se aproximam mais dos itens separações, fracionamento e análise química.

Há várias revisões sobre o assunto. Uma delas é a de Moeller e colaboradores.<sup>[677]</sup> Dentro desse assunto inclui-se o fracionamento das espécies complexadas das TR. Ácido mandélico, um ácido alfa-hidroxiácido, precipita as TR, mas as solubilidades dos mandelatos são dependentes do pH. Assim, esses compostos podem ser continuamente fracionados variando-se o pH da solução com NH<sub>4</sub>OH ou HCl. Geralmente se conseguem altos fatores de separação provavelmente como consequência

das diferenças nas estabilidades e solubilidades dos complexos. Os cátions precipitam na ordem dos raios iônicos crescentes, exceto para o Y, o qual cai entre Gd e Dy.<sup>[678]</sup>

Grandes diferenças de solubilidade dos dimetilfosfatos de TR têm sido anunciadas. O fator médio de separação para duas TR vizinhas é de 1,63. Este valor tem sido comparado com os fatores de separação na extração das TR com DEHPA-HCl, que é de 2,5, e com a extração com TBP-HNO<sub>3</sub>, que é 1,9.

Uma separação baseada na cristalização fracionada dos complexos NH<sub>4</sub>(REDTA) foi descrita, tendo sido encontradas várias fases diferenciadas pelo grau de hidratação. Uma vez que os diferentes cátions tendem preferencialmente a se cristalizar numa certa fase, as separações baseadas nestes diagramas de fases foram preconizadas.<sup>[679-681]</sup> Um fracionamento das TR usando os complexos ácidos H(REDTA) também foi anunciado.<sup>[682]</sup>

Quando o fracionamento de sais simples é feito na presença de um agente quelante, o grau de separação depende de dois fatores, i. e., nas diferenças de solubilidade dos sais simples e nas diferenças de estabilidade dos complexos individuais. Se o agente complexante é um derivado de ácido, então o fator da dependência de pH também passa a ser importante.

Há trabalhos nos quais estudou-se o efeito do EDTA no fracionamento de oxalato e de sulfato.<sup>[683-688]</sup> Com o aumento do Z a solubilidade dos oxalatos diminui, e a estabilidade dos complexos REDTA aumenta. Estes efeitos são, portanto, opostos.

Contudo, os processos de cristalização fracionada, usados no passado, são tediosos, demorados e não se adaptam ao processo repetitivo das operações individuais. Já a extração por solventes pode operar bem, continuamente e em contracorrente, permitindo um número grande de estágios. Como geralmente os fatores de separação entre duas terras adjacentes são pequenos, praticamente não se encontra um solvente capaz de fazer separações individuais em poucos estágios. Aqui também se pode introduzir modificações nos sistemas, por exemplo, mudando o estado de valência de alguns elementos (Eu, Ce, Sm) ou então adicionando um agente quelante ao extrator, alterando então os fatores de separação.

Trabalhos chineses<sup>[689,690,223]</sup> dão atenção ao estudo da formação das constantes dos complexos com ligantes mistos, por exemplo, R(PMP)<sub>3</sub>(TBP)<sub>2</sub> e R(PMBP)<sub>3</sub>(TBPO)<sub>4</sub> onde TBP é fosfato de tri-n-butila e TBPO é óxido de tributilfosfina e PMBP é 1-fenil-3-metil-4-benzopirazolona-5. Os valores para as constantes (log) das espécies R(PMPB)<sub>3</sub>(TBP)<sub>3</sub>, determinados em força iônica 0,1M NaNO<sub>3</sub>, a 20°C e para R(PMPB)<sub>3</sub>(TBPO)<sub>4</sub> são:

R	R(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO) <sub>2</sub>	R(PMBP) <sub>3</sub> (TBP) <sub>4</sub>
La	22,36	30,4
Pr	24,87	35,5
Nd	25,18	31,3
Sm	25,30	31,8
Eu	25,50	32,0
Gd	25,65	32,8
Tb	23,54	32,8
Dy	23,82	32,3
Ho	24,18	34,0
Er	24,29	34,3
Tm	24,35	34,7
Yb	24,76	34,7
Lu	25,10	35,7
Y	24,10	34,0

Observou-se a formação de outros complexos, cujos valores das constantes são:

Complexos	Constantes (log)
Pr(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO) <sub>5</sub>	35,5
Dy(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO)	22,5
Ho(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO)	23,2
Er(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO)	23,4
Tm(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO)	23,6
Yb(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO)	24,0
Lu(PMBP) <sub>3</sub> (TBPO)	24,1

Rowlands<sup>[692]</sup> mostrou que os fatores de separação das TR no sistema ácido etilxilfosfórico-HCl apresenta uma regularidade quando graficado em função do Z. As propriedades aparentes do primeiro subgrupo (La-Gd) se repetiram no segundo subgrupo (Gd-Lu). Sugeriu ainda que há um paralelismo para os ligantes HDEHP e EDTA e existem correlações para o sistema nitrilotriacético (NTA), TBP, ácido 1-hidroxiisobutírico e outros hidróxiácidos. Apresentou o autor dados para 15 ligantes complexantes, com especial ênfase para as TR adjacentes. Fez um levantamento na literatura dos valores dos fatores de separação para as TR adjacentes para os ligantes: di-(2-etil-hexil)fosfórico (HDEHP); 2-etilxilfenilfosfônico (HEHP), EDTA, TBP, ácido dietilenotriaminopentaacético, ácido 1,2-diaminocicloexanotetraacético (DCTA), 1,2-diaminocicloexanotriacético (DCTA), 2-hidroxi-etil-enodiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilenodiaminodiacético (EDDA), ácido iminodiacético (IDA), ácido hidroxietiliminodiacético (HIDA), ácido di-2-etilxilfosfônico



(HDEHP), ácido 1-hidroxiisobutírico (HIBA), ácido láctico (LAC), ácido etilmetilglucólico (EMG) e ácido glicólico (GLYCA).

Vicentini e seus colaboradores,<sup>[693]</sup> na Universidade de São Paulo, vêm há anos trabalhando na síntese, caracterização e determinação de várias propriedades de um número grande de complexos do tipo  $R(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ -7,5TSO, onde R é La-Lu e Y e TSO é tioxaneóxido, caracterizando-se por meio de difração de raios-X, infravermelho, condutividade em nitrometano e termogravimetria. Os complexos são do tipo eletrólito 1:1 e interpretados em termos de formação de pares iônicos. Apresentaram-se os espectros de absorção do complexo de neodímio e o espectro de emissão do complexo análogo de európio.

Vicentini e colaboradores<sup>[694]</sup> prepararam e estudaram os adutos de trifluoroacetatos de lantanídeos e óxido de trifenilfosfina (TPPO) de composição  $R(\text{CF}_3\text{COO})_3$ .TPPO, onde R é La-Lu e Y. Estes compostos se comportam como não-eletrólitos em acetonitrila. Estudos de raios-X mostraram que eles formam uma única série isomorfa.

## 8. USOS E APLICAÇÕES

As TR têm as mais diversificadas aplicações, e não se pretende fazer aqui uma revisão completa, o que seria impraticável. Além das revisões periódicas nas revistas internacionais, há algumas publicações nas quais o leitor pode se informar. Uma delas é de fácil acesso, a RIC NEWS, Rare Earth Information Center News, do Ames Laboratory, Iowa State University, Ames, Iowa. Uma outra, menos acessível para nós, o China Rare Earth Information Centre, publicado pelo Baotou Research Institute, Baotou, Inner Mongolia, China. Uma publicação que cobre os aspectos comerciais das TR e renova estas informações periodicamente é o Business Communications Company, Inc., Rare Earth (Markets, Applications, Technologies), de Norwalk. Há também uma publicação inglesa, de edição periódica, The Economics of Rare Earth and Yttrium, publicada pela Roskill Information Services Ltd., Londres.

No passado, desde 1964 até os anos 80, o consumo de TR vinha crescendo cerca de 25% ao ano. Mais de 50% do consumo estimado de TR em 1972 resultavam de novos investimentos. O maior consumo era para as TR não separadas, i. e., em grupos. Apenas cerca de 1% deste total era usado como TR individuais. Em 1972 o consumo era aproximadamente distribuído assim:

- catalisadores para petróleo 30% (catalisador tipo zeólito, aumentando a eficiência catalítica de um fator 3);
- polimento de vidros: 19% (lentes, vidro plano, tubo de TV, pedras preciosas, transistores wafers);
- aços: 17% (redução do teor. de S e modificação da morfologia do particulado de sulfeto para melhoria da força de ruptura transversa);
- ferro ductil: 14% (para melhorar a morfologia da partícula de carbono e aumentar a ductilidade);
- descoloração de vidros: 8% (remove a cor verde do vidro flint, reduz o consumo de selênio usado então e elimina o uso de arsênio);

- arcos voltáicos de carbono: 5% (produz luz idêntica à luz solar e aumenta a intensidade da luz por um fator 10);
- aditivos em vidros: 3% (cria cor variando do amarelo ao violeta, modifica as propriedades de absorção da luz e aumenta o índice de refração para lentes e fibras ópticas);
- pedras de isqueiros: 2% (um dos usos mais antigos); e<sup>-</sup>
- miscelânea: 2% (cerâmicas, metalurgia, química, eletrônica etc.).

O uso de TR individuais tinha o seguinte espectro:

- . Fósforos: TV (Eu e Y), dispositivos ópticos, raios-X, lasers (vidros de Nd, garnets de Nd e Y-Al);
- . Ímãs permanentes ( $\text{SmCo}_5$ ) para relógios, motores, tubos de microondas, transporte e memória de computadores;
- . Uso nuclear: barras de controle (Eu e Dy), venenos queimáveis (Sm e Gd), segurança em reatores (Sm e Gd);
- . Superligas (altas temperaturas e resistência à corrosão): La, Ce e Y;
- . Eletrônica: garnets Y-Al e
- . Outros usos: cerâmicas para alta temperatura, lubrificantes, sondas biológicas e pesquisas.

Um silicato de zircônio dopado com praseodímio,  $\text{ZrSiO}_4(\text{Pr})$  transmite aos azulejos a cor amarela. Este pigmento está sendo muito usado nos USA. Cerca de 5% do Pr é retido na rede cristalina do zircão, na qual existe como Pr-IV. Novos catalisadores contendo Pr estão sendo usados para polimerização de olefinas.

Cério é usado para a proteção de silicões que, com o envolvimento de um elétron no processo  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  estabiliza o silicene, evitando que radicais livres possam alterar suas cadeias.

O uso de ítria,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , em ligas mecânicas, a partir das misturas dos metais em pó para a fabricação dessas ligas (superligas de Ni-Cr, Fe-Cr) melhora a resistência às altas temperaturas, para uso em turbinas a jato e bicos queimadores. O papel da ítria nestas ligas é agir como reforço na dispersão da liga e contribuir para diminuir os efeitos de corrosão.

Compostos de samário são usados como reagentes em sínteses orgânicas, como, por exemplo,  $\text{SmI}_2$ , que reduz seletivamente aldeídos alifáticos em álcoois primários.

Compostos organometálicos de cério são usados para promover adições nucleofílicas em cetonas. Sais de európio podem catalisar reações Diels-Alder. Cloreto de Nd-III pode provocar a redução de certas cetonas e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  catalisa a nitração de fenóis.

Hoje os fabricantes de lâmpadas fluorescentes têm à disposição uma verdadeira seleção de comprimentos de onda. Por exemplo, composição de azul-violeta em 451nm, verde em 540 e vermelho em 610nm, dão melhor resposta visual ao homem. A iluminação artificial pode assim ser melhor adaptada com o uso desses fósforos especiais contendo determinadas TR. Quando excitadas pela luz ultravioleta as lâmpadas fluorescentes com Eu-III brilham no vermelho, Eu-II produz o azul-violeta correto e Tb luminesce no verde apropriado. Outras luzes visíveis podem usar Ce, Er, Dy, Ho, Tm ou Sm.

Cério tem importante papel na absorção de luz ultravioleta (UV). Quanto mais curto o comprimento de onda da luz incidente, mais energético são seus fótons e mais graves os efeitos causados aos pigmentos, polímeros, revestimentos, corantes, alimentos e produtos biológicos. Assim, a absorção da radiação ultravioleta (325-400nm) é crítica para a inibição da fotodegradação. A incorporação de óxido de cério em vidros, ou aplicação de solução de cério em superfícies (revestimentos) de plásticos e em papel, tintas, fibras e laminados, melhora sua durabilidade e qualidade. Tem sido usado junto com o pigmento amarelo de cromato de chumbo.

Uma nova liga de alumínio, Al-8Fe-4Ce, é recomendada para o uso em temperaturas 200-320°C acima daquela do Al puro, podendo ser usada em equipamentos aeroespaciais, turbinas, e em substituição às ligas de Ti em certas aplicações.

Ligas do tipo LaNi<sub>5</sub> são usadas como catalisador para hidrogenação de etileno. Essa liga pode ser produzida pela redução da mistura de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO com CaH<sub>2</sub> em atmosfera de H<sub>2</sub> em alta temperatura. Com o uso dessa liga se transforma o etileno em etano completamente a 0°C sem qualquer tratamento posterior de ativação do catalisador. Este catalisador também pode ser usado na metanização do CO.

Cério tetravalente tem sido usado para oxidar compostos orgânicos, como naftaleno a antraquinonas (corantes), sendo o Ce-III regenerado como Ce-IV eletroliticamente, numa célula separada, para novo uso, explorando assim o alto potencial redox do par Ce-IV/Ce-III (1,6V).

Óxido de neodímio é incorporado em vidros para telas de TV, usando sua propriedade absorvedora de luz perto de 580nm, no pico de sensibilidade do olho humano, bloqueando então a luz amarela incômoda do ambiente, que incide de frente no tubo da TV e reflete de volta.

TR são usadas para estabilizar alumina gama contra a degradação em altas temperaturas, diminuindo a difusão dos íons de alumínio. Assim, os catalisadores para carros (metais nobres suportados em alumina) que poderiam perder sua eficiência em altas temperaturas, poderão ser protegidos, por exemplo, pela adição de CeO<sub>2</sub> (céria) que inibe as transições na fase alumina.

Liga usada em aviões e turbinas a gás para embarcações pode ser protegida por uma camada de liga do tipo Fe-27 Cr-4 Al - 0,8 Y.

Um registrador magnético-óptico (light reading) potencialmente barato e eficiente (SPIE Proceedings, vol. 382, International Society for Optical Engineering, p. 240-244), possui um fio com camada protetora cujo filme pode ser fabricado por uma das ligas: Gd-Fe-Bi, Gd-Fe-Sn, Gd-Tb-Fe,

Gd-Tb-Fe-Bi e Gd-Tb-Fe-Sn.

Em síntese orgânica, um enorme campo se abre para o uso de TR, como por exemplo, a adição de TR para parar uma reação orgânica em determinado ponto. É o exemplo quando ciclopentenona é reduzida com NaBH<sub>4</sub> sozinho formando ciclopentanol, mas quando se adiciona RCl<sub>3</sub> (Ce, Sm ou Yb) a redução pára no álcool alílico, com rendimento de 95%. Este processo é chamado Luche e tem sido usado em muitos compostos orgânicos complicados, incluindo-se as prostaglandinas. Outro uso é a nitração de fenóis com nitrato de lantânio como catalisador, oxidação de benzoínas e benzilas com nitrato de itérbio, bromação de hidrocarbonetos benzílicos com acetato de lantânio como catalisador e desalogenação de alfa-halocarbonilas com iodeto de Ce-III. Outra descoberta promissora é o uso de traços de sais de európio como catalisador para mediar reações heterogêneas Diels-Alders.

Vê-se assim que as TR ocupam papel importante na pesquisa, abrangendo campos como biologia, química (estado sólido e solução), geologia, metalurgia, ciência dos materiais, medicina, ciências nucleares, física (magnetismo e supercondutividade) e vários ramos de espectroscopia.

Em metalurgia vai surgindo uma mercado para o uso de *mischmetal* em ligas de Mg para motores de aviões, ligas de Al para linhas de transmissão, turbinas a gás e trocadores de calor.

Um mercado crescente é o de ímãs permanentes de Sm-Co e Nd-Fe-B. Com o aumento da produção de Sm e Nd para atender este tipo de mercado, tem-se como consequência uma produção de grandes quantidades de La e Ce, para as quais se deve achar novos usos, caso contrário a produção de Sm e Nd não fica economicamente atraente.

O consumo de "fósforos" com base no Y, vai crescendo rapidamente, mas ainda é pequeno, e o Y para esta finalidade, segundo a literatura, requer elevada pureza. Európio também é usado para os fósforos; estes podem ainda conter La, Ce, Gd para TV e computadores (telas); fósforos para telas de raios-X usam Tb e Tm e também para lâmpadas fluorescente de 3 bandas; vidros especiais para *laser* usam Nd.

Kilbourn,<sup>[695]</sup> em recente estudo sobre o papel dos lantanídeos em catálise, indica usos para catalisadores à base de TR e mostra que ainda a maior aplicação continua no craqueio do petróleo e no uso crescente de cério para o catalisador automotivo. Indica também aplicações mais recentes, como o uso de compostos organometálicos de TR para polimerizações. O autor faz um resumo da função das TR nos vários materiais catalisadores e indica seus usos por classificação dos compostos (óxidos, perovskitas, oxissulfatos, aluminossilicatos, molibdatos, fosfatos) e ainda o uso de TR em catálise homogênea.

Também o autor Scherzer<sup>[696]</sup> faz uma revisão do uso de TR em catalisadores para o craqueio de petróleo, descrevendo o processo FCC e outros catalisadores para petróleo. Discute os componentes do zeólito suporte e o efeito dos teores de TR no catalisador e sua atividade catalítica, bem como sua seletividade. O autor mostra que numa unidade FCC se usam grandes quantidades de catalisador, um inventário da ordem de 200 a 350 toneladas de catalisador para uma unidade que processa 50 mil barris por dia, com uma circulação de 40 a 50 toneladas de catalisador por minuto. A velocidade de adição do catalisador é de 2 a 5 ton/dia. A média de uso do catalisador é de 0,15 libras/barril. As

TR usadas comercialmente para a fabricação do catalisador são os cloretos, produzidos da monazita ou bastnaesita, cujas composições médias são:

TR	Monazita	Bastnaesita
Ce	46	50
La	24	33
Nd	17	12
Pr	6	4
Sm	3	0,5
Gd	2	0,2
Outras	2	0,3

Certos fabricantes de catalisador preferem TR ricas em La, substituindo o Ce, para melhorar a estabilidade do catalisador, o que implica na retirada do cério. Um exemplo é a mistura de TR vendida pela Molycorp:

TR	(%)
La	60,0
Nd	21,5
Ce	10,0
Pr	7,5
Outros	1,0

Komarewsky<sup>[697]</sup> descreveu o uso de óxidos de neodímio e samário como catalisadores para a desidrogenação de álcoois de sua ação catalítica quando incorporados por deposição na alumina. Lembra que provavelmente o uso de TR para promover a intensidade de luminosidade das mantas de tório (mantas de Welsbach) tenha sido a primeira aplicação catalítica dos lantanídeos. O óxido de cério foi usado extensivamente como catalisador na oxidação de álcoois.<sup>[698-703]</sup> Descreve, ainda, a separação de um catalisador fazendo-se a adição de aluminato de sódio sobre solução de nitrato de neodímio; o precipitado seco é ativado com nitrogênio.

O Belgium Nuclear Study Center e a Belgonucleaires<sup>[704]</sup> estudaram o uso de gadolínio como veneno queimável para os elementos combustíveis BWR e PWR. O gadolínio tem várias vantagens sobre os venenos à base de boro como absorvedor de nêutrons em montagens tipo PWR. Estudou-se a adição de gadolínio no óxido de urânio, o qual pode dar uma redução de até 7% no consumo de material físsil no ciclo "once-through uranium fuel cycle". Isso porque o uso do Gd permite a recarga do elemento combustível menos queimado, o Gd melhora a curva de reatividade do elemento combustível à medida que ele vai queimando. O Gd absorve nêutrons principalmente quando o combustível é novo. Os venenos à base de boro continuam absorvendo nêutrons, cortando a reatividade acima da necessidade. Quando, numa emergência nuclear a água é injetada, o boro se perde. Mas o gadolínio faz parte do próprio elemento combustível, aí permanecendo. Assim, o Gd é útil para se alcançar um maior *burn-up* (queima) com segurança. O reator belga BR-3 trabalha com elementos combustíveis à base de gadolínio como veneno queimável desde 1974, iniciando com metade dos elementos combustíveis contendo Gd.

A China anunciou a obtenção de aluminoborato de neodímio (NAB),  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  para uso em *laser*, fazendo o crescimento do cristal (3,2mm x 23,7mm), com boas qualidades espectroscópicas, boa estabilidade química e boas propriedades físicas.<sup>[705]</sup> Na aplicação de TR em aços, especialmente cério, observou-se que a solubilidade de Ce na fase ferro alfa depende dos tipos de compostos formados, tendo sido identificados  $\text{CeC}_2$  e produtos intermetálicos como  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ .

Os chineses desenvolveram um produto à base de TR, melhor, um complexo de TR e ácido propenóico, para substituir o tanino natural no curtimento de couros, com boas qualidades, já produzido em escala piloto em 1987.<sup>[705]</sup> Segundo o anúncio o futuro deste material está na qualidade do couro curtido com o uso desse agente, bem como na economia do crômio usado convencionalmente, conseguindo-se diminuir o consumo do Cr em 72-86%.

Ligas de alumínio/terras-raras vêm ganhando espaço na tecnologia das TR e na comercialização. Por exemplo, uma liga contendo 10,2% Ce; 0,3% Fe; 0,2% Si e o restante de Al vem sendo já comercializada.

Os chineses vêm produzindo ligas Al-TR desde os anos 60; um dos métodos usados é a eletrólise de sais fundidos. A adição de TR ao Al melhora a estabilidade térmica, dá maior resistência contra oxidação. Ligas de Al contendo Ce ou Y diminuem o teor de H.<sup>[706]</sup> Essas ligas são aplicadas na fabricação de pistões (Al-Si-TR), linhas de transmissão elétrica, ligas de Fe-Al-TR para resistência elétrica (aquecimento), utensílios de cozinha, eletrônica, peças de bicicletas.

Os elementos Sm, Gd, Eu, Dy e Er são de interesse na indústria atômica, como, por exemplo, no controle dos reatores nucleares, dadas as suas características típicas como absorvedores de nêutrons. Neste caso fazem parte de barras de controle do reator, do próprio combustível nuclear (óxido de urânio e gadolínio) e são usados para prevenir acidentes de fissão durante o retratamento do elemento combustível queimado. Por possuir baixa seção de choque para nêutrons o ítrio vem recebendo atenção como possível metal estrutural e material da matriz do elemento combustível. O cério é usado na composição de vidros resistentes à radiação, para uso em visores das celas quentes nas instalações nucleares. Cério é um forte absorvedor de luz ultravioleta, razão pela qual é incorporado em vidros oftálmicos para óculos. Na fabricação de vidros para óculos de solda e vidros para proteção solar empregam-se, Nd e Pr. Como o cério em vidros absorve luz UV sem afetar os comprimentos de onda da região visível, além de uso em vidros e pigmentos, já está sendo usado em embalagem de alimentos, revestimentos de peças e filtração óptica.

Cadinhos cerâmicos para vazamento de U e Ti metálicos são fabricados totalmente com ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ou mesmo cadinhos cerâmicos revestidos por uma película de ítria. Ítria também é usada na fabricação de eletrodos para atmosferas agressivas, como sais fundidos; neste caso a ítria é dopada com metais di ou tetravalentes. Ítria também é usada para estabilizar zircônia na fabricação de sensores de oxigênio, revestimentos dos elementos de motores e turbinas. Ítria e lantânia são absorvedores de oxigênio ideais, dada sua elevada afinidade por este elemento. Cerâmicas transparentes à base de lantânia ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) são usadas como envelopes de descarga em lâmpadas de vapor de sódio. Além das várias aplicações do gadolínio já citadas, um uso mais recente é como complexo paramagnético solúvel em água aplicado em medicina (NMR, imagens do corpo humano). É usado também em garnets tipo GGG (gadolinium gallium garnet), um cristal perfeito para dispositivos de

armazenamento de memória. Usado ainda em magnetos  $\text{SmCo}_5$  para garantir que as propriedades dos ímãs se mantenham constantes com a variação da temperatura. Ítria também faz parte de compostos eutéticos que resistem às altas temperaturas, desenvolvidos nos Oak Ridge National Laboratories, como  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiC-TiB}_2$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ , com pontos de fusão em  $3000^\circ\text{C}$ .

Uma aplicação interessante das TR é a biomarcação. Európio e térbio são luminescentes em solução aquosa sob luz UV e permanecem assim quando ligados aos complexos nas biomoléculas. A substituição de Ca por Tb permite a exploração do papel estrutural dos ligantes como fosfatos e carboxilatos em biomoléculas.

## 9. ESTUDOS E REALIZAÇÕES NO BRASIL

Pode-se dizer que as atividades com as terras-raras no Brasil tiveram início com o trabalho pioneiro de P. Krumholz e colaboradores na década de 40. Depois dos trabalhos iniciais em escala laboratorial e em bancada, iniciaram-se as atividades industriais. O processo alcalino para a abertura da monazita está em prática desde 1948 em escala industrial.<sup>[707]</sup> A capacidade instalada era de 300 toneladas de monazita por ano, para uma produção de  $\text{RCl}_3$  de 2000 ton/ano, sendo, no início, o tório e fosfato trissódico os produtos principais, urânio como subproduto; os cloretos de TR produzidos virtualmente não tinham comercialização no Brasil e foram depois exportados, como tal, por muito tempo. De um modo bem resumido pode-se dizer que o grosso dos  $\text{RCl}_3$  era separado do Th e U por fracionamento com ácido clorídrico em pH controlado. A solução resultante é concentrada por evaporação até consistência xaroposa e transferida para tambores metálicos, onde era cristalizada pelo esfriamento. Uma das primeiras aplicações no País foi o uso dos  $\text{RCl}_3$  para a produção de *mischmetal*, que era então exportado como liga de ferro.

Krumholz e colaboradores<sup>[708]</sup> fizeram um relato cobrindo as principais pesquisas sobre TR nos laboratórios e unidade piloto da Orquima S/A Ind. Químicas, iniciando por apresentar a composição da monazita brasileira usada desde então, que se pode ver na Tabela 15.<sup>[707]</sup>

Tabela 15 - TEORES RELATIVOS DE TR NA MONAZITA BRASILEIRA

Óxido	%	Óxido	%
$\text{La}_2\text{O}_3$	24	$\text{CeO}_2$	47
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	4,5	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	18,3
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	3	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,06
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	1	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	0,2
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0,4	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,04
$\text{Er}_2\text{O}_3$	0,06	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0,05
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,015	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	n.d.
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,015		

A escola Krumholz explorou, com eficiência, as separações por diferença de basicidade para a obtenção de frações ricas em TR. Precipitação das soluções de TR com quantidades de álcali

menores do que a estequiométrica não produzem os hidróxidos puros, mas sim os sais básicos, que no caso do cério, contém cerca de 0,5Cl por átomo de TR. A separação de La das demais TR, livre de Ce, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NH}_3$ , era um conveniente método para escala industrial. Ao contrário das primeiras práticas que usavam soluções nítricas, os autores preferiram usar soluções clorídricas, com eficiência melhor e em baixa temperatura. Os autores acharam que a adição de um pouco de ácido carboxílico de baixa MM, como o acético, contribui para a obtenção de precipitados facilmente filtráveis, densos. Usaram este procedimento em bateladas, com volumes de 5000l,  $\text{NH}_4\text{OH}$  1-3M, contendo acetato sendo adicionado à superfície da solução por meio de bico atomizador.

Precipitação com hidróxidos pode ser usada para produzir La de alta pureza.<sup>[709]</sup> Obtiveram os melhores resultados usando soluções clorídricas em baixa temperatura e  $\text{NH}_3$  gasoso.<sup>[708]</sup> Confirmaram que o abaixamento da temperatura favorece a eficiência da separação. Precipitações de hidróxidos são também eficientes para a separação do Y das TR pesadas. O ítrio aparece na série de basicidade perto do Gd.<sup>[710,711]</sup> Os autores fizeram a precipitação a  $90^\circ\text{C}$  com  $\text{NH}_3$ , em meio clorídrico.

A precipitação dos sulfatos duplos de sódio e TR é excelente meio de separação do Y e TR pesadas do grupo do Ce. A eficiência da separação depende levemente da temperatura e da concentração. Se a solução contendo principalmente as TR do grupo do Ce em concentração ca.60g/l em  $\text{R}_2\text{O}_3$  é precipitada a  $30^\circ\text{C}$  com sulfato de sódio, anidro ou hidratado, adicionado até que a solução contenha tanto das TR do grupo do Ce como do grupo do Y, cerca de 90% do Y e das TR pesadas permanecem em solução.<sup>[708]</sup> Gadolínio se divide quase igualmente entre as duas frações, enquanto o grosso do Sm fica no precipitado. Os autores indicam que depois de recuperar as TR do filtrado final como hidróxido ou carbonato e nova dissolução com ácido sulfúrico, a precipitação dos sulfatos duplos pode ser repetida. Precipitando-se a primeira fração a  $40^\circ\text{C}$  e a segunda a  $70^\circ\text{C}$  consegue-se boa separação do Y e das TR pesadas do grosso das demais TR.

A precipitação com cromatos tem sido usada intensamente em escala laboratorial para o Y e o grupo das TR ítricas. Hall<sup>[712]</sup> introduziu interessante variante do método de fracionamento com cromato, adicionando NaOH à solução de nitratos de TR contendo dicromato de potássio. Um estudo detalhado desse sistema revelou que Y pode ser separado de todas as TR e particularmente de Dy e Gd, com boa eficiência se forem mantidas condições apropriadas.<sup>[717]</sup> Krumholz e colaboradores<sup>[708]</sup> acharam que, pelo menos para a separação Y de Gd e Dy, os cromatos duplos são mais eficientes que os cromatos normais e cromatos básicos. Estes últimos não apresentam vantagens. Cromatos duplos podem ser obtidos somente com K e  $\text{NH}_4$ , mas não com Na. Usaram também  $\text{NH}_3$  para a precipitação. Às soluções de cloretos de TR contendo ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ) 150g/l e 100g/l em KCl era adicionado  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em quantidade tal que sua concentração na solução não caísse abaixo de 20g/l. Introduziram  $\text{NH}_3$  diluído dez vezes (vol./vol) com ar, sob agitação, de modo que 10-20% do total das TR eram precipitados por hora, a  $60\text{-}80^\circ\text{C}$ . Os precipitados eram densos e facilmente filtráveis. Os autores apresentam em tabela os resultados de um fracionamento de 50kg de óxidos de TR por meio da precipitação dos-cromatos duplos.

Krumholz e colaboradores<sup>[708]</sup> também fizeram fracionamento de TR com nitratos duplos. Apresentaram resultados de fracionamento com número reduzido de frações, apenas 3 cristalizações consecutivas.

Marsh<sup>[687]</sup> conseguiu eficientes separações de TR, cuja mistura era apenas complexada parcialmente com EDTA, e precipitando as TR não complexadas com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Outras frações eram obtidas pela adição de mais  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  junto com certa quantidade de solução de TR não complexadas ou um sal de cobre. Este forma complexos mais estáveis com EDTA do que com as TR, que então são liberadas do complexo. Krumholz e colaboradores<sup>[708]</sup> também fizeram fracionamentos usando o método de Marsh, porém usando Ni-II em lugar de Cu-II como agentes para romper os complexos das TR.

Krumholz e colaboradores também fizeram intenso trabalho de fracionamento com resina catiônica e EDTA como eluente. Na separação Er-Y, eluindo com EDTA 0,07M e pH 8,5 e velocidade de eluição aproximadamente 100ml/cm<sup>2</sup>/hora, encontraram fator de separação de 6,7, enquanto os fatores medidos pela relação das constantes de formação dos complexos<sup>[714]</sup> de Er e Y é cerca de 6. Fizeram, por exemplo, um fracionamento de 14kg de  $\text{R}_2\text{O}_3$  em resina catiônica para a separação do Y das TR pesadas, eluindo com EDTA 20g/l, pH 8,5 ajustado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , saindo o eluído com cerca de 8g/l em TR. Os autores usaram também a técnica de Spedding do íon cisalhador. Usaram Zn e Cu para separação de mistura Y-TR ítricas até o Dy, eluindo com EDTA 20g/l e pH 8,45. Pelo uso do Zn-II introduziram uma interessante alternativa, dispensando o uso de duas colunas, uma com TR e a segunda com Zn. Alimentaram uma só coluna com mistura TR e Zn, explorando as diferentes afinidades das TR e do Zn para com a resina, ficando a maior parte do zinco no final da coluna. Usaram 300g ZnO por kg  $\text{R}_2\text{O}_3$ , mostrando alguns resultados tabelados no trabalho.

O grupo Orquima explorou também as separações baseadas em mudanças de valência, com destaques para a separação de cério, Eu, Sm e Yb. Com este grupo o Brasil foi pioneiro na produção de óxido de európio de elevada pureza na ordem de centenas de quilos.

Mais de cem anos, antes Bunsen<sup>[715]</sup> trabalhou com suspensão aquosa de hidróxidos de TR tratando-a com cloro e oxidando o cério a Ce-IV. Alternativamente os hidróxidos podem ser secados ao ar a 150°C para a oxidação do cério.<sup>[716]</sup> Fazendo-se esta oxidação em reatores do tipo tambores rotatórios, o processo é completado em duas horas, com 99,8% de oxidação. Depois a mistura é tratada com ácido clorídrico até pH 3, conseguindo-se a separação das outras TR, enquanto o cloreto básico de cério permanece insolúvel, apenas 1% do cério permanecendo na fase aquosa.

Explorou-se também a redução do európio a Eu-II. O método original da McCoy consiste na redução com zinco em pó e coprecipitação do  $\text{EuSO}_4$  com  $\text{BaSO}_4$  quando os teores de európio são baixos (0,05% Eu). O rendimento é de 90%, e o fator de descontaminação é da ordem de 100. Krumholz introduziu ainda interessante alternativa, que consistia em co-precipitar Eu-II com os sulfatos duplos de TR. Usou ainda outra alternativa para a redução do Eu, com amálgama de sódio, numa coluna, onde a amálgama de sódio opera distribuída em gotículas e o equilíbrio é atingindo num segundo. Esta mesma técnica pode ser usada para a reextração das TR usando-se ácidos diluídos. O processo pode ser tornado contínuo, com amálgama em contracorrente e gerada eletroliticamente. Usaram amálgama 0,5% Na-Hg para a redução de Sm, Eu e Yb. A eficiência é de 66% na primeira extração e 31% na segunda. Obtiveram um produto final de 99%  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Krumholz e colaboradores<sup>[708]</sup> apresentaram ainda um fluxograma já comprovado em escala in-

dustrial para o fracionamento das TR originárias da monazita.

Bril e Krumholz<sup>[717]</sup> propuseram numa patente a separação simples, eficiente e prática de Y-TR, particularmente aquelas da série do Tb, baseada na precipitação fracionada dos cromatos duplos de potássio ou de amônio. Em princípio, o método consiste na precipitação dos cromatos de TR a partir de uma solução fervente dos nitratos pela adição de hidróxido de sódio feita controladamente. As primeiras frações estão enriquecidas nas TR médias, i. e., do grupo do térbio; o Y é recuperado no filtrado. Pode-se usar  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou mesmo  $\text{NH}_3$ . Dão vários exemplos de fracionamento, como um concentrado de Y com teores de Nd, Gd, Dy, Ho, Er e Tm.

Krumholz e Bril,<sup>[718]</sup> também em procedimento patenteado, relataram o fato por eles descoberto, contrariando o que antes era descrito na literatura que o zinco, como íon retentor, era eluído antes que o Y e o Gd, sendo desorvido da coluna ao mesmo tempo que as TR pesadas, em particular o Ho. Verificaram que os íons retentores Zn e Cd permitem excelentes separações de TR e Y. Recomendam o carregamento da resina catiônica com 80-85% em TR e a segunda coluna com Zn, eluindo seqüencialmente com EDTA 20g/l, pH 8,45 a 30°C. Uma diferença notável, comparada com os procedimentos da literatura, é que a coluna carregada com zinco ou cádmio é preparada percolando-se a mistura de TR e zinco nesta coluna.

Sucedeu à Orquima S/A a Administração da Produção da Monazita (APM), então um órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN), sediada em São Paulo. Este órgão teve origem na aquisição feita pela CNEN de uma fábrica pertencente à então Orquima S/A e destinada ao processamento físico e químico das areias monazíticas.<sup>[719]</sup> A fábrica havia sido fundada em 1946 e operada por um grupo privado, do qual fazia parte o Prof. P. Krumholz, até a legislação brasileira tornar de responsabilidade governamental o processamento de combustíveis e materiais nucleares, especialmente urânio e tório.

Os entendimentos para a venda das instalações à CNEN terminaram em 31 de março de 1966, passando então todas as instalações fabris da ex-Orquima ao controle do Governo, sendo criada a APM com o objetivo de produção de urânio e tório para fins nucleares, bem como produção e venda dos subprodutos do tratamento físico e químico das areias monazíticas e dos minerais de lítio.<sup>[720]</sup> A APM comercializava o fosfato trissódico, um subproduto da abertura química da monazita pelo processo alcalino, os cloretos de TR (mistura de todas as TR provenientes de monazita), óxido de TR (mistura de todas as TR) usados para polimento de vidros ópticos e carbonato de TR, como matéria-prima para a obtenção de óxidos de TR.

Nos anos 70 a APM fez estudos de monazitas de outras origens para a produção de TR, incluindo-se aí uma rocha monazítica proveniente de Goiás (goianita),<sup>[713]</sup> de fácil tratamento com ácidos. Fizeram-se ainda estudos para o aproveitamento de frações de xenotima que acompanham a monazita. Amorim<sup>[719]</sup> apresentou o fluxograma para o tratamento físico da goianita, como era testado nas instalações da APM, bem como o tratamento químico da monazita. A partir de 1970 a APM iniciou estudos para continuar o trabalho até então realizado pela Orquima S/A, principalmente na obtenção de vários concentrados de TR, como concentrados ricos em cério, em lantânio e em didímio (Pr + Nd). Iniciaram-se também neste período os trabalhos para a separação via solventes orgânicos, em escala laboratorial. Amorim<sup>[719]</sup> apresentou ainda dois fluxogramas para o processamento da

samarskita.

Do esforço nos trabalhos da Orquima S/A e continuados pela APM resultaram várias frações, geralmente denominadas por um número que representava sua concentração em determinada TR. Assim produziram-se os concentrados: La-95 e Di-45 (didímio), Di-80, Di-50, Sm-45, Sm-15, La-98,5 - La-99,5 e La-99,88, Ce-97, Gd-20, Y-75, um carbonato de baixo teor em cério, denominado LCC (low cerium carbonate). A partir do Ce-88 (hidróxido de cério) produziu-se, em menor escala, o hexanitrocato de Ce-IV e amônio.

Loiola da Silva<sup>[721]</sup> apresentou um estudo para a recuperação de TR, Th, U, Ta e Nb de uma samarskita brasileira, procedente de Governador Valadares, MG. O minério foi decomposto por tratamento com hidrogenossulfato de sódio, a quente, seguido de hidrólise, para a separação dos elementos que acompanham a fração Nb-Ta, ficando na fração solúvel U, TR e Th. O trabalho apresenta o fluxograma completo para esse tipo de mineral.

Mais tarde a APM passou a pertencer à então criada Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear (CBTN), que operou as instalações de transformação de monazita em São Paulo, até 1976. A Nuclemon sucedeu, em 1976, à extinta CBTN, absorvendo então os bens da Administração da Produção da Monazita, que havia sido criada em 1966 e subordinada à CNEN. A CNEN, por sua vez, havia adquirido os bens da Orquima S/A, fundada em 1942 e que, em 1949, iniciou a linha de fabricação de compostos de TR. A Nuclemon, Nuclebrás de Monazita Associados Ltda., com a usina Santo Amaro, São Paulo, era uma subsidiária das Empresas Nucleares Brasileiras S/A., Nuclebrás. Em meados de 80 a Nuclemon passa novamente a operar sob a égide da CNEN, até o presente momento.

Operada sob a denominação de Nuclemon, como subsidiária da Nuclebrás, oferecia os seguintes produtos derivados do tratamento químico da monazita: fosfato trissódico, cloretos de terras-raras, óxidos de terras-raras (mistos), fluoretos de terras-raras, carbonato de terras-raras, hidróxidos de cério 90 e 98, carbonato de neodímio 85 e óxido de cério 98, concentrados de ítrio, de samário e de gadolínio, carbonato de terras-raras de baixo teor de cério (LCC), nitrato ceroso, hidróxido de lantânio 95, carbonato de didímio 45, carbonato de didímio 50, hidróxido de didímio 80, carbonato de neodímio 85 e carbonato de ítrio 85.

Em abril de 1988 os representantes da CNEN e Nuclemon se reuniram com representantes de dois grupos industriais japoneses, Santoku Metals e Nisso Iwai Corporation, para discutir as bases de uma cooperação Brasil/Japão para a produção de concentrados de TR. Pelo acordo, o Brasil teria acesso à tecnologia avançada na produção de compostos de TR e garantiria ao Japão o fornecimento desses materiais por um determinado prazo. Como resultado desse intercâmbio a Nuclemon mantém hoje em operação uma unidade industrial para a produção de dois concentrados de TR, um de TR leves e outro de TR pesadas, produzidos a partir dos cloretos mistos de TR via extração por solventes em bateria de misturadores-decantadores. O solvente também é produzido no Japão, pela Daihachi Industry, Co. Lt.

Ainda como APM, Raimann<sup>[722]</sup> apresentou um estudo para a análise de areias xenotímicas, cujo interesse era renovado, e pensava-se em tratar quimicamente os concentrados de xenotíma.

O IPEN (ex-IEA) tem uma longa experiência e tradição na pesquisa e tecnologia das TR. Tem publicado vários trabalhos sobre a separação dos lantanídeos em grupos e individualmente, usando as técnicas de precipitação fracionada, precipitação homogênea, extração por solventes e cromatografia de troca iônica. As pesquisas têm o porte laboratorial e de bancada, iniciando-se a partir dos concentrados de cloretos mistos de terras-raras produzidos e comercializados pela Nuclemon.

O trabalho sistemático no IPEN para o fracionamento e obtenção de lantanídeos individuais de elevada pureza segue fluxogramas orientados no sentido de obtenção de frações enriquecidas por outras técnicas e o refino final por cromatografia, especialmente por troca iônica. Deu-se ênfase, mais recentemente, à purificação cromatográfica com resinas sem o uso do íon cislhador, técnica em desenvolvimento inovador no IPEN, com resultados auspiciosos e com economicidade atraente. No IPEN já se conta com tecnologia para a obtenção de óxidos puros dos elementos La, Ce, Pr, Nj, Sm e Gd. Para o acompanhamento da mencionada pesquisa, desenvolveram-se no IPEN vários procedimentos analíticos de controle, fundamentados nas técnicas de fluorescência de raios-X, espectrografia óptica de emissão, absorção atômica com chama e com forno de grafita, plasma (ICP), cromatografia de íons, espectrofotometria de absorção molecular, espectrofluorimetria, análise por ativação neutrônica e espectrometria de massa.

Paralelamente iniciaram-se trabalhos para aplicação das TR individuais, citando-se, entre outras: uso em dosímetro termoluminescente, obtenção de óxidos mistos  $Gd_2O_3-UO_2$ , vidros especiais dopados com TR, cerâmicas estabilizadas com TR (zircônia estabilizada com Y), obtenção de ligas especiais como: Sm-Co e Nd-Fe-B para ímãs permanentes, cerâmicas supercondutoras contendo TR e cristais dopados com terras-raras para uso em tecnologia *laser*.

No início dos anos 60 o ex-IEA já dispunha de metodologia para purificação de urânio até o grau nuclear em escala piloto, o qual era obtido a partir do concentrado de urânio fornecido pela Nuclemon. Esse concentrado continha impurificações de tório e terras-raras. Como já mencionado, algumas das TR têm elevada seção de choque para nêutrons térmicos, razão pela qual devem ser totalmente separadas do urânio. Um dos problemas era o controle analítico. Assim, o IPEN, já naquela data, colocou muita ênfase no desenvolvimento de métodos analíticos para o controle das TR. Um dos primeiros métodos foi a determinação espectroquímica de TR.<sup>[723]</sup> Desenvolveu-se um novo método para a separação de traços de tório e de TR em compostos de urânio por cromatografia em alumina e meio ácido fluorídrico, de fácil aplicação e eficiente separação daqueles elementos em urânio.<sup>[724]</sup> Cazotti e Abrão<sup>[725]</sup> desenvolveram um procedimento para a determinação espectrofluorimétrica direta de cério e outras TR em soluções de tório, extraordinariamente sensível. O método é aplicado à determinação de Ce, Tb, Gd e Eu em soluções ácidas minerais e em soluções de tório. Os mesmos autores apresentaram um procedimento para a determinação de TR em urânio após a separação e pré-concentração em coluna de alumina.<sup>[726]</sup> Determinaram espectrofluorimetricamente Dy, Eu, Sm, Tm, Er e Ho excitados numa matriz de  $YVO_4$  e Tb, Pr e Gd em matriz de  $Y_2O_3$ .

O difícil problema de reaproveitamento de cobre e EDTA, em soluções contendo o complexo Cu-EDTA provenientes do fracionamento das TR com Cu-II retentor, foi resolvido por precipitação do sulfeto de cobre com  $H_2S$  gerado *in situ*.<sup>[688]</sup> Umeda e Abrão<sup>[728]</sup> descreveram a obtenção de  $CeO_2$  com pureza acima de 97% pela aplicação da técnica de precipitação homogênea fracionada, pela hidrólise da uréia na presença de água oxigenada. Partiram diretamente dos cloretos de terras-raras

fornecidos pela APM e indicaram as melhores condições para a separação do cério. Brito, Lordello e Abrão<sup>[729]</sup> apresentaram um método espectroquímico para a determinação de Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm e Lu em compostos de tório, alcançando sensibilidades de até 0,01µg de TR/g ThO<sub>2</sub>. As TR são separadas do tório por cromatografia no sistema celulose-HNO<sub>3</sub>-éter. Fez-se a determinação das TR pela técnica espectrográfica e pela destilação fracionada com carreadores. Friedmann, Lordello e Abrão<sup>[730]</sup> apresentaram um método espectroquímico para a determinação de Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Y em óxido de lantânio purificado, de Gd, La, Dy, Sm, Y e Nd em óxido de cério, e de La, Sm, Dy, Gd, Y e Eu em óxido de neodímio. A mistura dos óxidos de TR e grafita é excitada no arco de corrente contínua, numa câmara de atmosfera controlada, usando-se mistura de 80% argônio - 20% oxigênio, cuja principal finalidade é evitar a formação das bandas de cianogênio que interferem na determinação. Lordello, Abrão e Gomes<sup>[731]</sup> apresentaram um procedimento para a determinação de quatorze TR em dióxido de urânio pela técnica espectrográfica de arco de corrente direta. As TR são previamente separadas da matriz por cromatografia em leito de alumina e meio ácido fluorídrico. Lordello<sup>[732]</sup> fez extenso estudo para a determinação espectroquímica dos lantanídeos em compostos de urânio, após sua separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico. Dantas e Abrão<sup>[733]</sup> fizeram o estudo de caracterização e determinação dos complexos solúveis aniônicos em meio carbonato, das quais seis apresentam fluorescência: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Tm. Enquanto Ce-III é fortemente fluorescente em meio ácido, já em solução de carbonato é oxidado a Ce-IV, que não fluoresce. O método pode ser usado para o controle analítico em processos de separação e purificação de TR individuais.

Lordello e Abrão<sup>[734]</sup> fizeram a determinação de quatorze TR em compostos de urânio de alta pureza, após sua separação por cromatografia em coluna de alumina-ácido fluorídrico. Após eluição da coluna as TR são co-precipitadas com lantânio, que também faz o papel de padrão interno. Determinaram espectroquimicamente em arco de corrente contínua de 17 ampéres.

Fávaro e Atalla<sup>[735]</sup> estudaram o efeito sinérgico obtido por misturas de agentes extraentes, utilizando a técnica de extração por solventes para conhecer o comportamento de La e Yb nos sistemas TTA-TBP, TTA-HDEHP e HDEHP-TBP. Verificaram que os coeficientes de distribuição obtidos para os dois elementos usando a mistura HTTA-TBP são bem maiores que aqueles obtidos para cada um dos agentes extratores separadamente, mostrando assim o efeito sinérgico. Observaram também pequeno efeito sinérgico para La, mas um efeito antagônico para Yb usando a mistura HTTA/HDEHP.

Modenesi e Abrão<sup>[736]</sup> apresentaram um método para a determinação individual dos lantanídeos em óxidos de ítrio e de praseodímio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita. Os limites de determinação para Pr, Nd, Sm, Eu, Y, Gd, Dy, Er, Ho, Tm e Yb variaram de 0,003 a 3,5% para Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 0,001 a 3,5% para Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Determinaram também Gd, Sm, Eu e Dy em compostos de urânio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita após a separação das TR por percolação do nitrato de urânio 0,3M em HF em coluna de alumina.<sup>[737]</sup> Os limites de determinação variaram de 0,01 a 0,1µg de TR/g U. Carvalho, Atalla e Abrão<sup>[738]</sup> determinaram simultânea e diretamente európio e itérbio em compostos de TR por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. Usaram NH<sub>4</sub>Cl 0,1M como eletrólito suporte e pH 2-3. Os potenciais de pico encontrados são E<sub>p</sub>(Yb) 0,97 a 1,00 V x SCE e E<sub>p</sub>(Eu) 0,66 a 0,72 x SCE. O método tem boa precisão e elevada sensibilidade, permitindo a detrminação de 10<sup>-6</sup>M Eu e 10<sup>-5</sup>M

Yb na célula eletrolítica. O método não requer a separação prévia de Eu e Yb na mistura das outras TR.

Um processo para a separação individual de Gd e Sm de uma mistura de TR enriquecida nestes dois elementos e empobrecida em cério é descrito por Queiroz e Abrão.<sup>[739]</sup> O método se baseia na eluição das TR absorvidas numa coluna de resina catiônica forte com EDTA tamponado com ácido acético. Não se faz uso de íons retentores. Obteve-se pureza acima de 95% para Gd e Sm numa única corrida.

Kuada e Matsuda<sup>[740]</sup> apresentaram um procedimento para a determinação das TR por fluorescência de raios-X, usando um papel de filtro como material suporte para a solução das TR. Apresentaram as condições operacionais do espectrômetro e a seleção das linhas e o padrão interno. A concentração das TR nas soluções variou de 0,05 a 5g/l, dependendo do elemento. Pires e Abrão<sup>[741]</sup> fizeram a determinação de gadolínio em pós e pastilhas de (U,Gd)O<sub>2</sub> por cromatografia de íons sem supressão. Usaram uma coluna contendo resina catiônica do tipo pelicular na forma de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> e complexantes (tartarato de etilenodiamina ou alfa-hidroxiisobutirato de etilenodiamina) como eluente. Apresentaram detalhes para o procedimento analítico. Queiroz e Abrão<sup>[742]</sup> apresentaram uma análise de alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das TR. Apresentaram uma revisão sucinta dos principais métodos existentes, e focalizaram os métodos de controle analítico aplicados aos estudos de fracionamento para a obtenção de TR de alta pureza no IPEN/CNEN-SP.

Abrão<sup>[743]</sup> fez uma revisão das pesquisas sobre TR no IPEN, onde o envolvimento dos pesquisadores com as TR é intensa e variada. Entre os diversos estudos destacam-se trabalhos para o cálculo de secções de choque de espalhamento de nêutrons para TR,<sup>[744,745]</sup> especialmente para os óxidos de praseodímio, térbio e lutécio; estudos paramagnéticos de hólmio pela medida da secção de choque total para nêutrons; uso de túlio na construção de unidades radiográficas com túlio-170 para aplicações industriais na garmagrafia de metais leves;<sup>[746]</sup> o uso de cério na construção de dosímetros de sulfatos Fe-II/Ce-IV<sup>[747]</sup> e dosímetros de sulfato de cálcio dopado com terras-raras e sua aplicação em dosimetria;<sup>[748,749]</sup> fabricação de dosímetros termoluminescentes à base de CaSO<sub>4</sub>:Dy para a determinação de nêutrons térmicos.<sup>[750,751]</sup> Estudou-se o comportamento cromatográfico das TR em meio carbonato em coluna de alumina,<sup>[752]</sup> cuja distribuição é função do pH, da concentração de carbonato e do íon metálico. Comparou-se o comportamento das TR nesse sistema com a retenção em resinas aniônica forte, catiônica forte e catiônica fraca. Estudou-se a determinação de TR em óxido de ítrio, após separação em resina catiônica com íon retentor, por diluição isotópica seguida de ativação neutrônica.<sup>[753]</sup> Estudou-se a separação de ítrio por cromatografia de extração usando-se DEHPA em terra infusória e HNO<sub>3</sub> 4-5M como fase móvel<sup>[754]</sup> e a separação de Lu-Yb por eletroforese localizada de íons.<sup>[755]</sup> Determinaram-se as constantes dos complexos formados com tetraciclina e todos os íons lantanídeos, exceto promécio.<sup>[756]</sup> Estudou-se a separação individual das TR, especialmente Ce, Nd, Pr, Sm e La, a partir diretamente dos cloretos de TR obtidos da monazita, associando-se as técnicas de precipitação fracionada com uréia e troca iônica.<sup>[757]</sup> Estudou-se a composição das TR na monazita brasileira por meio de extração com DEHPA-diluente.<sup>[758]</sup> garantindo-se, com uma extração de 6 a 8% das TR, praticamente a recuperação completa do Y e as TR do Eu ao Lu. A recuperação do Eu foi de 90%, conseguindo-se fatores de enriquecimento para Y e TR pesadas de aproximadamente 15.

Zinner<sup>[759]</sup> apresentou uma revisão sobre produção e aplicação de terras-raras, com informações sobre trabalhos no Brasil. Vicentini e Tamura,<sup>[760]</sup> continuando uma longa série de compostos de adição de TR, estudaram a formação dos compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de lantanídeos e ítrio e a N,N-dimetilacetamida. Stuchi e colaboradores<sup>[761]</sup> prepararam e caracterizaram os compostos sólidos formados entre difeniltilfosfinóxido e sais de lantanídeos. Zinner<sup>[762]</sup> apresentou mais um trabalho da longa série na química de coordenação das TR, estudando os complexos de trifluoroacetatos dos lantanídeos e ítrio com óxido de tioxano.

Queiroz, Sood e Abrão<sup>[763]</sup> estudaram a separação de cério, de mistura de cloretos de terras-raras, por precipitação fracionada com água oxigenada e NH<sub>3</sub> arrastado com ar, e também o fracionamento de TR por troca catiônica em colunas de resina sem o uso do íon retentor. Paranin, Tfouni e Serra<sup>[764]</sup> estudaram a separação de TR pelo método de troca iônica usando como íons retentores Zn-II e Çu-II em resina catiônica forte. Carvalho<sup>[765]</sup> apresentou um estudo sobre os fatores que influem no fracionamento das TR por troca iônica.

Toma e Lellis<sup>[766]</sup> estudaram os mecanismo de transferência de elétrons em complexo de európio-III, com a atenção voltada para a redução dos lantanídeos em meio homogêneo. Osorio e Feitosa<sup>[767]</sup> fizeram uma importante advertência quanto à quantidade de tampão usada em análise complexométrica de lantanídeos.

Riella e colaboradores<sup>[768]</sup> apresentaram um processo para a fabricação de pastilhas de (U,Gd)O<sub>2</sub>, contendo 0,5 a 3,5% de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, monitorando-se a variação da densidade e da microestrutura das pastilhas sinterizadas. Saiki<sup>[769]</sup> desenvolveu um método para a separação dos elementos que interferem na análise por ativação com nêutrons para a determinação de lantanídeos em materiais geológicos. Esses interferentes são U, Th, Sc, Na, Ta e Mo, os quais são extraídos com tetraciclina-álcool benzílico. Figueiredo<sup>[770]</sup> continuando os estudos para a determinação de TR por análise por ativação neutrônica, fez o uso de detectores de fótons de baixa energia para a determinação de TR, em rochas. Para a espectrometria gama usou detector de Ce hiperpuro.

Queiróz e Abrão<sup>[771]</sup> apresentaram procedimento para a obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir da mistura natural dos cloretos de terras-raras provenientes da monazita, com resina catiônica forte e sem o uso de íon cisalhador, fazendo a eluição com EDTA tamponado com ácido acético. Conseguiram numa única operação de coluna a purificação de lantânio e neodímio, este com pureza de 99,5%. Cairés<sup>[772]</sup> fez a determinação de samário, európio, térbio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio por espectrofotometria de absorção em forno de grafita. Abrão<sup>[773]</sup> adaptou um procedimento para a determinação de oxigênio ativo em óxido de praseodímio, titulação do iodo livre liberado durante a dissolução do óxido. Lobão<sup>[774]</sup> fez o estudo de extração de cério tetravalente em meio nítrico com TBP, experimentando vários diluentes e informando sobre o problema da oxidação dos diluentes, e redução do cério, pelo íon cérico.

Carneiro e Rodrigues<sup>[775]</sup> estudaram dois possíveis métodos para a separação de TR baseados na diferença de basicidade e sua interação com poli(acrilamidas), indicando que poli(acrilamidas) hidrolisadas de alta massa molecular interagem com Tb-III em solução aquosa formando, em condições apropriadas de pH, um gel.

Um projeto mais recente de fracionamento de TR conjugando as técnicas de precipitação fracionada como primeira fase, para depois fazer a separação individual por extração por solventes, foi desenvolvido em escala laboratorial.<sup>[776]</sup> Os trabalhos iniciais usaram um carbonato de TR proveniente da Nuclemon, dissolvido com ácido clorídrico. Os autores usaram ácido di-(2-etil-hexil)fosfórico (DEHPA) como extrator.

O laboratório de espectrografia de massa do IPEN vem, há vários anos, analisando amostras geológicas para a determinação de TR por diluição isotópica/espectrometria de massa,<sup>[777]</sup> no qual desenvolveu-se também uma tecnologia apropriada para esse tipo de trabalho, por cromatografia de troca iônica e espectrometria de emissão com plasma de argônio.<sup>[778]</sup>

Ricci e colaboradores<sup>[779]</sup> estudaram o fracionamento do carbonato de didímio, proveniente da industrialização da monazita (Nuclemon), por extração líquido-líquido, separando, numa primeira fase as frações de TR leves, médias e pesadas. Estas frações são depois submetidas a tratamentos por precipitação fracionada e troca iônica. Para a extração com solventes os autores usaram DEHPA em isododecano, e as TR foram revertidas da fase orgânica com ácido clorídrico. Determinaram as condições para a extração, como número de estágios, pH da fase aquosa, concentração do DEHPA na fase orgânica, relação de fases A/O e concentração das TR na fase aquosa.

Dantas<sup>[780]</sup> otimizou as condições para a determinação de TR em matrizes de óxido de samário, térbio e disprósio por espectrometria de absorção atômica com forno de grafita. Silva<sup>[781]</sup> sintetizou e caracterizou uma série de compostos formados entre percloratos dos elementos lantanídeos e ítrio com a N,N,N',N'-tetrametilamida do ácido ftálico. Umeda<sup>[782]</sup> preparou e caracterizou uma série de compostos de adição entre perrenatos de ítrio e lantanídeos-III e o tetrametilenossulfóxido.

## 10. QUÍMICA ANALÍTICA

### 10.1 - Introdução

De um modo geral, na química analítica das terras-raras, pode-se fazer uma aproximação tratando-as como um grupo, com exceção em alguns procedimentos que fazem uso das poucas diferenças químicas marcantes para a minoria das TR. Tanto para os minerais como para os produtos industriais, em se tratando de misturas dos elementos das TR, a sua determinação, de modo geral, tem duplo objetivo:

- 1) determinação das TR totais, como um só grupo e
- 2) determinação das TR individuais.

Geralmente a determinação da mistura se faz usando um comportamento geral de precipitação, como oxalato ou hidróxido, ou uma titulação volumétrica com um agente complexante, como, por exemplo, EDTA. A determinação das TR individuais já depende das medidas físicas, com distintas variações. Absorção e fluorescência de raios-X são úteis para macroquantidades, enquanto espectros de emissão servem melhor para baixos teores. Espectroscopia de chama, análises por ativação neutrônica e espectrografia, também são aplicados. Os elementos cério e európio podem ser deter-



minados por métodos químicos, porque Eu exibe um estado divalente e Ce um estado tetravalente.

Os procedimentos para a determinação de macroquantidades de TR são razoavelmente diretos e factíveis. Apenas um elemento estranho, que geralmente acompanha as TR, i. e., o tório, apresenta às vezes alguma dificuldade de separação. O urânio, que geralmente também acompanha as TR, especialmente na monazita, já é de mais fácil separação. Quanto à basicidade, insolubilidade dos compostos, formação de complexos e outras propriedades químicas, o tório se parece mais com as TR do que qualquer outro elemento, apesar de sua tetravalência. Numa operação de precipitação com oxalato, fluoreto, fosfato e hidróxido, o tório acompanha as TR quantitativamente. Em qualquer caso, contudo, o tório é suficientemente menos solúvel, de modo que um controle rigoroso das condições operacionais pode permitir uma boa separação. Uma separação quantitativa é possível somente pela repetição da operação, e fica mais difícil se quantidades apreciáveis de TR pesadas e Y estão presentes.

Outros elementos que podem acompanhar as TR poderão ser separados pela aplicação de procedimentos convenientes e convencionais, geralmente de conhecimento do analista, como, por exemplo:

- 1) precipitação das TR como hidróxidos para eliminar os alcalino-terrosos, mantendo solução fracamente alcalina, e para a eliminação de fosfatos e outros ânions, mantendo solução fortemente alcalina,
- 2) precipitação como fluoretos para a separação de Fe, Al, Nb, Ta, Ti e U-VI,
- 3) precipitação de oxalato para separação de Fe, Al e quantidades moderadas de fosfato,
- 4) separação dos elementos precipitáveis com H<sub>2</sub>S,
- 5) separação via extração por solventes e
- 6) separação por cromatografia de troca iônica.

A praticabilidade e conveniência de cada método deve ser avaliada e decidida pelo pesquisador.

No caso de TR individuais puras e em escala macroscópica, o problema da determinação fica enormemente simplificado, a determinação podendo ser feita por gravimetria (óxidos) ou volumetria (EDTA).

## 10.2 - Separação de TR de Outros Elementos

Os métodos clássicos e mais divulgados para isso são a precipitação dos hidróxidos, dos oxalatos e dos fluoretos. A precipitação dos hidróxidos é a menos seletiva, mas é útil para separar dos metais alcalinos e alcalino-terrosos (uso de NH<sub>4</sub>OH). A precipitação de fluoretos é usada principalmente para separar as TR de Ta e Nb e de grandes quantidades de fosfato; dada sua baixa solubilidade é útil na coleta de traços de TR, co-precipitados, por exemplo, com fluoreto de cálcio e mesmo de lantânio. A precipitação de oxalatos é quase específica e, de modo geral, separa as TR de todos os elementos que as acompanham, exceto tório e alcalino-terrosos. O tório é um problema, porque

acompanha quantitativamente as TR nos três métodos de precipitação, portanto, deve ser removido por outro procedimento.

## 10.3 - Precipitação de Hidróxidos

Como método de separação é de relativo valor, pois muitos outros elementos são precipitados juntamente com as TR. É especialmente útil para a separação dos alcalinos e alcalino-terrosos; para estes, quando em quantidades consideráveis, deve ser feita uma precipitação dupla. Porém, o método pode ser usado em associação com outros processos de separação, particularmente com as precipitações de fluoreto e oxalato. Para uma precipitação completa, especialmente na presença de lantânio, o pH da solução deve ser alto. É necessário um excesso de cerca de 10% na presença de sais de amônio e NH<sub>4</sub>OH como precipitante. É comum o uso de NaOH na presença de peróxido de hidrogênio<sup>[783]</sup> para a separação de U-VI. Hexamina tem sido usada para a separação de Th das TR.<sup>[784]</sup> Pode-se usar NH<sub>4</sub>OH para separar TR de pequenas quantidades de urânio após a complexação deste com ácido salicílico.<sup>[785]</sup> Porém, é necessário cuidado porque a solubilidade dos hidróxidos de TR aumenta muito na presença de ácido salicílico.

## 10.4 - Precipitação de Oxalatos

Ácido oxálico tem sido usado geralmente como o método mais útil, dada a separação dos outros elementos, sendo considerado bastante seletivo e permitindo a obtenção dos óxidos numa forma ideal de pesagem, portanto como método de determinação.<sup>[786,787]</sup> Já se usou oxalato de amônio para precipitação, mas não é recomendável, uma vez que alguns elementos da série, especialmente as TR do Grupo do Ítrio (Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) são algo solúvel no reagente. Os oxalatos de Sc e Th são também parcialmente solúveis em oxalato de amônio. Os oxalatos de TR são levemente solúveis no excesso de ácido oxálico, daí o cuidado de se controlar este excesso durante a precipitação. Deve ser evitado também um excesso de ácidos minerais, pois contribuem para aumentar a solubilidade. Na presença de muito urânio ou Fe-III os oxalatos de TR são precipitados quantitativamente com suficiente oxalato para complexar esses dois elementos. Na determinação de traços de TR na presença de grandes quantidades de urânio, é praticamente impossível separar completamente as TR pela precipitação dos oxalatos. A separação dos elementos comuns é bem sucedida, mas não de Th, Y, Sc e Ac. Cálcio pode ser separado primeiro por precipitação com hidróxido na presença de sais de amônio. O método de separação via oxalatos tem sido muito usado para a macrodeterminação das TR, seguida da determinação espectrofotométrica de algumas TR individuais,<sup>[788-790]</sup> após sua transformação em óxidos e dissolução com ácidos minerais. A partir destas soluções pode-se virtualmente prosseguir com qualquer outra técnica para a determinação. Às vezes é conveniente fazer a precipitação das TR como hidróxidos, filtrar, dissolver com ácidos e prosseguir na determinação.

A solubilidade dos oxalatos passa por um mínimo quando a concentração do íon oxálico aumenta. Estudos quantitativos feitos para a determinação da solubilidade de Ce, Nd e Yb em função do ácido oxálico-oxalato de amônio admitem a formação das espécies R(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, R(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> e R(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup>.<sup>[791,792]</sup> Apenas para se ter uma idéia, a solubilidade para os oxalatos de cério, neodímio e itérbio são (em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mg/l): 0,26 - 0,25 e 6,3, respectivamente. Assim, já se pode concluir, que

para o itérbio é necessário cuidado para não perder parte durante a precipitação. O mesmo deverá ser verdadeiro para Ho ao Lu e para o Y, este tendo o oxalato mais solúvel do grupo. Já a precipitação de La-Nd parece não ser crítica. Os elementos Sm - Dy são os que apresentam a menor solubilidade dos oxalatos. De qualquer modo, recomenda-se fazer a precipitação em meio ácido, pH 0,8 a 2,0. Dados adicionais sobre solubilidade estão na referência<sup>[793]</sup>. Controle de temperatura (filtração à temperatura ambiente ou menor) e tempo de envelhecimento (melhor cristalização) ajudam para evitar perdas das TR pesadas e Y.

A precipitação com oxalato elimina completamente Fe, Al, Ni, Cr, Mn, Zr, Hf e U. Zinco e cobre tendem a co-precipitar e devem ser separados antes por precipitação em meio amoniacal. Bário, magnésio e alcalinos não interferem, mas se estão em quantidades comparáveis às das próprias TR, ocorre co-precipitação. Titânio pode ser mantido em solução pela adição de água oxigenada, mas em grandes quantidades deve ser removido por precipitação prévia das TR como fluoretos. Grandes quantidades de Fe-III são inconvenientes, podendo provocar inibição da precipitação dos oxalatos de TR. Esse elemento pode, por exemplo, ser separado como cloreto férrico com éter, ou então precipitando-se primeiro os fluoretos de TR. O ácido oxálico reduz Fe-III a Fe-II e este, se em quantidade suficiente, tende a precipitar como oxalato, especialmente durante o envelhecimento do precipitado.

#### 10.5 - Precipitação de Fluoretos

A precipitação dos fluoretos de TR é um dos métodos clássicos de separação, uma vez que Ti-IV, Zr-IV, Hf-IV, Nb-V e Ta-V não são precipitados. Tem sido especialmente usada na separação de traços de TR.<sup>[786,785]</sup> Escândio é solúvel na presença de fluoreto de amônio, método que poderá ser usado para separá-lo das TR. Na presença de fluoretos alcalinos a solubilidade dos fluoretos de TR aumenta.<sup>[792]</sup> Urânio exerce um efeito de solubilização dos fluoretos de TR. Por exemplo, durante a precipitação de microgramas de TR, quantidade que pode ser recuperada quantitativamente de soluções aquosas puras, na presença de 10 a 20g de U não são recuperáveis, devendo ser escolhido outro meio de separação.

A precipitação dos fluoretos é útil na separação das TR de fissão, usando-se La, Ce, Y e Pr como carreadores. Os fluoretos de TR são bem solúveis em mistura de ácido nítrico-ácido bórico, podendo depois serem precipitados os oxalatos. Os precipitados de fluoretos de TR recentemente produzidos são gelatinosos e de difícil filtração, a menos que se faça uma longa digestão. Pode-se também decompô-los por ataque com ácido sulfúrico concentrado a quente, transformando-os em sulfatos.

Cuidado é necessário na presença de Nb, Ta, Zr, Ti e Fe, devendo ser evitada a presença de quantidades consideráveis de metais alcalinos, com os quais se podem precipitar os sais complexos daqueles elementos. Chumbo e cálcio são precipitados incompletamente; Th e U-IV acompanham as TR quantitativamente.

A menor solubilidade dos fluoretos, comparada com a dos oxalatos, é uma boa vantagem, evitando perdas significantes, particularmente das TR pesadas e do Y. Mas há, contudo, a tendência de formação dos fluorocomplexos, os quais se formam em concentrações elevadas, como é o caso das líxivias em fusões com bifluoreto.

Apesar da vantagem de baixa solubilidade e melhor separação com relação a vários elementos acompanhantes, a precipitação de fluoretos é relativamente pouco usada. Isso se deve à natureza gelatinosa do precipitado e às operações adicionais envolvendo a decomposição do precipitado e o preparo para o subsequente tratamento. Na prática, ela está restrita à precipitação dos fluoretos em associação com a decomposição do mineral, à coleta de TR traços e em operações rotineiras, como, por exemplo, quando há Nb e Ta a separar.

#### 10.6 - Precipitação com Outros Reagentes

##### 10.6.1 - Ácido m-nitrobenzóico

Osborn<sup>[794]</sup> investigou o uso deste reagente para a precipitação de elementos quadrivalentes na presença de TR e outros cátions trivalentes e bivalentes. Em certas condições, Ce-IV, Zr-IV, Hf-IV e Th-IV são quantitativamente precipitados em solução quente. Em cada precipitação a concentração do ácido é crítica. Explorando-se as solubilidades em diferentes concentrações ácidas, o tório, que não precipita quantitativamente em ácido acima de 0,02M, não é precipitado de maneira alguma em ácido 0,2M; pode assim ser separado de Zr, por exemplo, que é quantitativamente precipitado em ácido 0,2M. Cério-III não é precipitado, enquanto Ce-IV é quantitativamente precipitado, podendo ser separado de Th ou Zr.

##### 10.6.2 - Ácido salicílico

É interessante notar que ácido salicílico, como o ácido m-nitrobenzóico, dá precipitado com Ce-IV, Zr-IV, Hf-IV e Th-IV, mas não com Ce-III.

##### 10.6.3 - Benzoato de amônio

Na ausência de agentes complexantes, e usando-se, no caso de Ce-IV, ácido sulfúrico, os cátions Th-IV, Ti-IV, Sn-IV e Zr-IV dão benzoatos insolúveis. Geralmente tório não precipita na presença de ácido sulfúrico, podendo-se fazer esta precipitação na presença de HNO<sub>3</sub> ou HCl. Uma boa separação do Th de Ce, Y e Fe pode ser feita usando-se benzoato de amônio, podendo também ser usado para separar Th das TR e do Sc.

##### 10.6.4 - Ácido tetracloroftálico

Willard<sup>[795]</sup> estudou este reagente para a separação de Th/TR. O tório é precipitado entre 70-80°C, obtendo-se um precipitado cristalino e de fácil filtração. O pH ótimo para o Th é 1,0. A pH 2,0 Ce-III também é precipitado, podendo assim ser separado do Th. Quando aplicado na separação de Th em soluções provenientes da monazita, deve-se fazer uma precipitação dupla, por causa da presença de quantidades maiores de TR.

##### 10.6.5 - Ácido iódico

Ácido iódico precipita Th e Ce-IV em meio HNO<sub>3</sub>. Mercúrio-II e Pb-II são precipitados como iodatos na presença de Al, Cd, Ca, Cr, Co, Ni, Zn, Cu e Sr. Tório precipitado como iodato pode

ser completamente separado do Y e das TR, exceto do Ce-IV. As TR são precipitadas em HNO<sub>3</sub> de concentração menor que 1,6M, de modo que é preciso usar um bom excesso de iodato para que a precipitação do tório seja completa em elevada acidez; recomenda-se uma precipitação dupla na presença de muitas TR e Y. Para evitar a precipitação do iodato de Ce-IV, este pode ser reduzido, por exemplo, com água oxigenada. A precipitação do iodato cérico foi sugerida por Brinton e James<sup>[798]</sup> e muito usada na determinação de cério de fissão.<sup>[799]</sup>

#### 10.6.6 - Cupferron

Este reagente forma precipitados de fácil lavagem e filtração com as TR, que se diferenciam pela cor, solubilidade e ponto de fusão.<sup>[796]</sup>

#### 10.6.7 - 8-hidroxiquinolina

Este reagente, muito explorado em química analítica, precipita as TR e pode ser usado para a determinação das mesmas.<sup>[797]</sup>

#### 10.6.8 - Separação tório/terras-raras

Tório e TR muito freqüentemente estão juntos na natureza. A semelhança entre Th e TR quanto ao seu comportamento químico já foi enfatizada. De um modo geral, os compostos de tório são mais insolúveis que os das TR em várias ordens de grandeza, e um bom grau de separação pode ser conseguido pelo controle cuidadoso da concentração do íon precipitante. Por exemplo, o hidróxido de tório pode ser completamente precipitado em pH 6 com uma pequena contaminação pelas TR, se a precipitação for feita de tal maneira que evite um excesso local do hidróxido adicionado. Isso é conseguido pelo aumento do pH pela hidrólise homogênea da uréia ou pela adição de um reagente de força básica escolhida e solução tamponada.

Métodos conhecidos já há muitos anos para a separação Th/TR incluem a bem conhecida precipitação como pirofosfato de sódio<sup>[800]</sup> e a precipitação com tiossulfato de sódio.<sup>[801]</sup> Lembramos ainda a precipitação com iodato de potássio<sup>[802]</sup> e a do hidróxido de tório com hexametilenotetramina,<sup>[784]</sup> estes dois últimos de boa aceitação do ponto de vista analítico. A precipitação de tório com vários ácidos orgânicos, como o benzóico,<sup>[803]</sup> succínico e sebácico, em condições controladas de acidez também é eficiente.

Tório pode ser separado das TR numa única precipitação com naftionato, em pH 2,3-3,2. As TR podem ser determinadas no filtrado após alcalinização com amônia, filtração, calcinação a óxidos. O método pode ser aplicado para a determinação de tório em monazita.<sup>[614,903]</sup>

### 10.7 - Complexos e Reações Coloridas

Um grande número de reagentes coloridos foi desenvolvido para a determinação espectrofotométrica das TR. Vários dão reações coloridas sensíveis, mas, infelizmente, outros cátions, ânions e quelantes interferem. Um dos maiores problemas de frontado pelos analistas é a separação TR/impurezas antes da detecção ou determinação das terras. Entre os vários reagentes já em uso para a deter-

minação das TR lembramos: arsenazo ou ácido 3-(2-arsonofenilazo)-4,5-dihidroxi-2,7-naftalenodisulfônico,<sup>[804-806]</sup> PAN ou 2-piridilazo-2-naftol,<sup>[807]</sup> xilenol orange ou 3,3'-bis/N,N-di(carbometil)aminoetil/-o-cresol sulfonaftaleína.<sup>[808]</sup> Cério-IV tem sido determinado colorimetricamente com 8-quinolinol-N-óxido.<sup>[809]</sup> Infelizmente estes reagentes não são seletivos e um grande número de íons interfere.

### 10.8 - Separação por Cromatografia

Uma breve apresentação da técnica de troca iônica com finalidade de fracionamento de TR individuais foi feita. De interesse imediato ao químico analítico é a separação TR/outros elementos, coletando-as como um grupo. Pode-se adaptar o procedimento usando tanto um trocador catiônico como aniônico. Especialmente útil é a separação Th/TR, na qual se faz uso dos complexos em meio nitrato<sup>[810]</sup> e sulfato.<sup>[811]</sup> Vários outros agentes complexantes, quer para as TR, quer para os outros elementos que as acompanham, poderão ser usados em associação ao processo de troca iônica. Informações sobre este tipo de trabalho é freqüente e comum na literatura especializada.

Mais raras são as informações e usos de trocadores inorgânicos, especialmente a escolha de zeólitos para separações de TR de outros elementos. Bronic e Subotic<sup>[812]</sup> estudaram a retenção de gadolínio em colunas de zeólitos granulados (4A, 13X e modernita sintética), demonstrando que Gd<sup>3+</sup> pode ser removido de soluções ácidas ou quase neutras. A retenção do Gd pelo zeólito se baseia também na troca de cátions constituintes do trocador.<sup>[813]</sup> Cada zeólito tem um padrão diferente de seletividade de troca.<sup>[814]</sup> De modo semelhante aos trocadores orgânicos (resinas), muitos zeólitos preferem cátions de maior carga,<sup>[813]</sup> contudo alguns mostram marcada seletividade por alguns cátions univalentes em relação aos divalentes.<sup>[813]</sup> O efeito peneira também influencia a eficiência de troca, especialmente nos casos de zeólitos de pequenas aberturas de canais e com cátions muito grandes, i.e., cátions que podem ser parcial ou inteiramente excluídos do processo de troca se o diâmetro do íon hidratado (ou solvatado) é maior que a abertura dos canais.<sup>[813,815]</sup> Os autores estudaram especialmente a separação Gd/metais alcalinos e alcalino-terrosos, o gadolínio sendo preferencialmente retido pelo zeólito. A modernita sintética foi o mais eficiente para a retirada do Gd em meio neutro ou levemente ácido. O mesmo comportamento é esperado das demais TR. Em pH mais alto ocorre hidrólise e as espécies hidrolisadas têm tamanho maior que os íons Gd(x.H<sub>2</sub>O)<sup>3+</sup>, diminuindo assim sua retenção pelo zeólito.

Tong e colaboradores<sup>[816]</sup> prepararam trocadores inorgânicos baseados em sílica, de natureza catiônica, para uso em cromatografia, especialmente para separações de TR.

Shuheng e colaboradores<sup>[817]</sup> fizeram estudos voltados para a determinação dos rendimentos de fissão de lantanídeos, separando-os após adição de TR como carregadores, separando-as por meio de cromatografia pressurizada em resina catiônica e ácido alfa-hidroxiisobutírico<sup>[818]</sup> com gradiente de concentração.

Claro que além da cromatografia de troca iônica, outros tipos de cromatografia também se prestam para a separação das TR. Robards e colaboradores<sup>[819]</sup> apresentaram extensa revisão cobrindo as seguintes áreas de separações por cromatografia para as terras-raras: cromatografia líquida, cromatografia de papel, cromatografia de camada delgada, cromatografia colunar, cromatografia de

deslocamento, adsorção e partição, cromatografia de par iônico, troca iônica e resinas quelantes, cromatografia de íons, cromatografia de extração, eluição por gradiente, sistemas de detecção, separações por cromatografia a gás, propriedades térmicas, termocromatografia, cromatografia com fluídos supercríticos, eletroforese por zona e isotacoforese, e aplicações analíticas. Realmente, é um extenso trabalho voltado para a cromatografia das terras-raras.

### 10.8.1 - Cromatografia de papel

Uma tentativa de separar as TR por cromatografia de papel<sup>[820]</sup> usa como:

Solvente A) 1-butanol-acetilacetona-ácido acético-água, 20:6:1:13, solvente;

Solvente B) acetato de metila<sup>[821]</sup> e solvente;

Solvente C) solução de nitrato em papel saturado com  $\text{LiNO}_3$  7M  $\text{HNO}_3$  2M<sup>[822]</sup>.

Os valores  $R_f$  encontrados são:

CÁTIONS	SOLVENTE A	SOLVENTE B	SOLVENTE C
Sc	0,97	1,00	0,57
Y	0,59	0,58	-
La	0,31	0,40	-
Ce-III	0,38	0,46	-
Pr	0,38	0,51	-
Nd	0,22	0,54	-
Sm	0,47	0,55	0,39
Eu	0,49	0,55	-
Gd	0,43	0,56	-
Dy	0,62	0,62	-
Ho	0,56	-	-
Er	0,60	0,64	-
Yb	0,59	-	-

A identificação das TR em mistura, por cromatografia de partição em papel, foi feita localizando-se as diversas zonas das TR individuais, que aparecem na ordem crescente dos Z, umidecendo-se o papel, por exemplo, com alizarina, observando-se as manchas coloridas.<sup>[823]</sup> Como todas as TR dão a mesma cor com o reagente, que não é seletivo, a posição real da zona para cada TR só pode ser estabelecida por comparação com um cromatograma de controle. O cério, por exemplo, é facilmente detectado por outros reagentes, como  $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$ , dando uma mancha amarela. As

TR do subgrupo do Ce também podem ser distinguidas daquelas do subgrupo do Y por meio da revelação com rodizonato de sódio. Mas nem sempre é fácil a distinção e a identificação das TR.

Os métodos luminescentes abrem novas perspectivas usando-se o espectro no visível, especialmente para a detecção das TR do meio da série (Sm, Eu e Tb). Alguns metais exibem diferentes luminescências (cores diferentes), dos seus 8-hidroxiquinolados.<sup>[824,825]</sup> Um procedimento para a detecção das TR, nos  $\text{RCl}_3$ , é colocar 1-2 gotas num papel de filtro impregnado com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10% e secado, usando-se, por exemplo, 10 microgramas de cada TR. Depois de seco, faz-se a revelação com solução de urotropina 40%, seca-se novamente e coloca-se uma gota do reagente, e seca-se mais uma vez. A fluorescência pode ser observada em ambiente escuro irradiando-se com luz UV. De todas as TR experimentadas<sup>[823]</sup> somente La, Sm, Eu, Tb, Lu e Y deram fluorescência com os diferentes reagentes. La é localizado no começo do cromatograma, Y na zona central e Lu no final. O método é muito sensível, por exemplo, pode-se detectar 0,005  $\mu\text{g}$  Eu e 0,01  $\mu\text{g}$  Tb.

Tabela 16 - DETECÇÃO DE TR EM CROMATOGRAFIA DE PAPEL POR LUMINESCÊNCIA UV.

Reagente (%) em etanol	Presença (+) ou ausência (-) e sensibilidade ( $\mu\text{g}$ )					
	La	Sm	Eu	Tb	Lu	Y
Fenantrolina (3)	-	3,0	0,1	1,0	-	-
Salol (0,2-0,5)	1,0	-	+ -	+	0,1	0,1
Atofan (0,5)	-	-	1,0	-	-	-
Acetilacetona (50)	-	-	-	0,02	-	-
Dibenzoilmetano (0,2)	-	3,0	0,2	+ -	-	-
Tenoitrofluoroacetona (1)	-	2,0	0,01	-	-	-
8-hidroxiquinolina (1)	1,0	-	-	-	1,0	1,0
5,7-dibromo-8-hidroxi-quinolina (0,1)	0,1	-	-	-	0,1	0,1
Fenantrolina (3) e TTA (0,05)	-	1,0	0,005	-	-	-
Fenantrolina (3) e dibenzoilmetano (0,02)	-	+	0,02	+ -	-	-

### 10.8.2 - Cromatografia de extração

Cromatografia de fase reversa, ou cromatografia de partição de fase reversa, ou, melhor ainda, cromatografia de extração, é um tipo de cromatografia na qual um líquido, que é o agente extrator ou agente quelante, é impregnado num suporte inerte. As TR podem ser separadas colocando-as no topo da coluna (como se fosse troca iônica) e eluindo com ácidos das mais diversas concentrações ou soluções ácidas do agente extrator. Este método pode ser visto como uma combinação na qual se usam os elevados fatores de separação da extração líquido-líquido e o processo repetitivo que se dá numa coluna. Assim, trabalhos de separação de TR com 8-quinolina num suporte de celulose e eluição com solução de oxina,<sup>[826,827]</sup> uso de DEHPA<sup>[828-830]</sup> e TBP<sup>[831,832]</sup> deram bons resultados para a separação de TR em nível de traços. A separação Sm, Nd, Pr e Lu em coluna de TBP foi estudada em macroescala,<sup>[833]</sup> com as frações eluídas tendo até 20g  $\text{R}_2\text{O}_3/\text{l}$ .

Kunishige<sup>[834]</sup> estudou a separação do Grupo do Ce por cromatografia de extração, pesquisando os efeitos do suporte, fluxo, tempo de eluição e determinando os fatores de separação para as diversas TR. Os suportes foram impregnados com DEHPA e usado ácido clorídrico para a eluição, a 50°C. Verificou que as HETP aumentam com a massa de DEHPA no suporte. Usando gradiente de eluição, conseguiu separar La-Ce-Nd-Sm; já a separação Ce-Pr-Nd foi difícil.

Shih e colaboradores<sup>[835]</sup> estudaram a preparação de um material para a adsorção das TR baseado na interação éter-coroa/ácido fosfotúngstico e éter coroa/ácido fosfomolibdico, os quais são precipitados e transformados numa forma granular com uso de poliácridamida. Esses suportes contêm 15-coroa-5 e 15-coroa-5-PMo. A capacidade de um material à base de 15-coroa-5-PMo para Eu-III foi determinada como 0,166 mmol Eu/g do suporte. Os autores estudaram o efeito do pH na retenção dos metais. Um suporte com 15-coroa-5-PMo/poliácridamida mostrou que Tb, Nd, Eu e Gd são prontamente fixados, mas a adsorção de Ce-IV, Sm e Dy é difícil. O trabalho indica os fatores de separação para a série La-Lu.

Kuroda e colaboradores<sup>[862]</sup> estudaram o comportamento das TR em cromatografia de partição usando sílica C<sub>18</sub> como suporte cromatográfico e meio metanol-lactato. A concentração e o pH da solução de lactato, a concentração do metanol e a temperatura exercem efeitos na migração das TR individuais. O sistema de partição é particularmente apropriado para a separação das TR adjacentes de massa atômica média, permitindo a separação de Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm.

## 10.9 - Separação por Solventes

Além dos métodos já referidos para a separação das TR como um grupo, ou mesmo a separação individual em várias circunstâncias, os métodos de extração com solventes são muito úteis para a pré-concentração, purificação e separação de elementos interferentes, tanto para a identificação como para a determinação das TR.<sup>[924]</sup>

Assim, no caso de U e Th, que comumente acompanham as TR, o urânio geralmente é extraído primeiro, com nitrato-éter dietílico ou HNO<sub>3</sub>-TBP. Para a separação Th/TR pode-se complexar o tório com ácido salicílico em meio nitrato de amônio e ácido acético, fazendo-se depois a extração com acetato de etila 90% - éter 10%. Este procedimento é eficiente para a situação de microquantidades, i. e., para fins analíticos.

Também para fins analíticos, Saiki, Nastasi e Lima<sup>[836]</sup> estudaram o uso do antibiótico tetraciclina como agente extrator de vários elementos, incluindo-se as TR. Os autores apresentaram as curvas individuais de extração para os lantanídeos, zinco, escândio, urânio, tório, neptúnio e protactínio. Usaram álcool benzílico como diluente para o hidrócloro de tetraciclina e NaCl como eletrólito suporte para a separação das TR e NaClO<sub>4</sub> para os outros elementos. Estabeleceram os valores das constantes de formação dos complexos de Th e TR. Para os lantanídeos, os valores das constantes dos complexos R(TC)<sub>3</sub>, onde TC é tetraciclina, variaram de 9,35 (La) a 24,6 (Lu), e 24,6 para Th(TC)<sub>4</sub>. Para a separação individual das TR foi necessário o uso de um procedimento de extração de estágios múltiplos, uma vez que, também com a TC, as constantes de estabilidade dos complexos são muito próximas umas das outras. Para a separação La-Tm dez estágios foram suficientes, e para a separação Pr-Eu-Yb foram necessários 23 estágios. Os autores apresentam fatores de separação

para alguns pares de TR extraídas a pH 2,50.

## 10.10 - Pré-Concentração e Coleta de Traços

Terras-raras como impurezas em diversos materiais é um assunto de muita importância, como em U e em Th de elevada pureza. As TR ocorrem em quase todos os materiais de U e Th, e devem ser removidas a um nível de poucas partes por milhão (ppm) para diminuir seu efeito como absorvedores de nêutrons. As TR aparecem como produtos de fissão no elemento combustível e devem ser removidas no retratamento. Apenas para lembrar, o Pm foi isolado por J. A. Marinsky e L. E. Glendenin, nos USA, a partir dos produtos de fissão.

Quando se trata de trabalhar com pequenas quantidades de TR (menos que 1mg) ou soluções muito diluídas, é aconselhável adicionar um carregador como Th ou uma das próprias TR, sendo usado geralmente Y ou La, para facilitar a precipitação. São exemplos de trabalho a adição de La para a determinação de Y em aço e, na tecnologia nuclear, é requisito a determinação de pequenas quantidades de TR em materiais como Zr, Be, Mg, U e Th.<sup>[837]</sup> Para a determinação espectroquímica de TR, usa-se comumente La como carregador e padrão interno.<sup>[723,732,734]</sup> A coleta de quantidades extremamente pequenas pode ser feita por cromatografia alumina-HF.<sup>[724]</sup>

Tyung e colaboradores<sup>[838]</sup> estudaram o comportamento de traços de TR em meio HF-HNO<sub>3</sub> em soluções de tântalo e vários outros elementos na presença de materiais insolúveis e finamente divididos, por exemplo, resinas iônicas, celulose, carvão ativado e grafita. A adição de 0,4 a 0,8mg/ml desses sólidos melhora muito a recuperação das TR na solução. Os autores estabeleceram um método para a recuperação de compostos de lantânio radioativo a partir de um alvo de Ta usando resina catiônica. Nikitin<sup>[839]</sup> descreve um procedimento para a recuperação de traços de TR de outros elementos que não TR, pela sorção a partir da solução fluorídrica usando resina catiônica seguida de eluição com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> em HNO<sub>3</sub> 4-7M ou usando HCl.

O estudo da abundância das TR, incluído o Y, em materiais geológicos, separando os elementos interferentes e fazendo a pré-concentração por meio de cromatografia de troca iônica foi feito por Crock e colaboradores.<sup>[612]</sup> Os autores usaram HCl e HNO<sub>3</sub> para a eluição seqüencial, de modo que a solução final contém somente TR e Y, com apenas traços de Al, Ba, Ca, Sc, Sr e Ti. Elementos que interfeririam na determinação por plasma (ICP-AES) foram separados, como Be, Co, Cr, Fe, Mn, Th, U, V e Zr.

Amostras de basalto e granitos, após a abertura química, são introduzidas na coluna de resina catiônica (Bio-Rad Ag50-X8), coluna de 30 x 1cm, como solução 1M em HCl, depois a coluna eluída com 50ml de HCl 2M, seguidos de 50ml de HNO<sub>3</sub> 2M, estes dois eluídos sendo descartados. Em seguida elui-se com 50ml de HNO<sub>3</sub> 6M, seguidos de 50ml de HNO<sub>3</sub> 8M, ambos os eluídos são reunidos e evaporados até secura, para a determinação das TR. A maior parte das TR foi eluída com HNO<sub>3</sub> 6M e o restante com os 50ml de HNO<sub>3</sub> 8M. A semelhança da carga iônica e do raio iônico do Sc e dos lantanídeos sugere que este elemento deveria se comportar semelhantemente aos lantanídeos no sistema indicado, mas seu comportamento de troca catiônica de fato é diferente. Ele produz vários picos no cromatograma, a maior parte deles sendo eluída antes dos lantanídeos, mas uma fração substancial é eluída juntamente com os lantanídeos. A maior vantagem deste tipo de

elução é a retirada do ferro, com o uso de um só tipo de resina (dispensa a resina aniônica, como em muitos outros procedimentos que usam resina aniônica-HCl).

### 10.11 - Reconhecimento e Identificação Química das TR

Não existem métodos químicos altamente seletivos para o reconhecimento das TR. Porém, usam-se aqueles métodos comuns à gravimetria das TR, i. e., precipitação dos oxalatos ou fluoretos em meio ácido, precipitando-se as TR e Th juntos (se este não foi separado previamente). Prosseguindo, pode-se chegar aos óxidos, cuja cor já dá uma indicação das misturas das TR e mesmo pode indicar de que mineral pode ter vindo (monazita e xenotima podem ser previstos assim). A predominância das TR céricas leva ao óxido marron escuro, dada a presença do óxido de praseodímio preto (monazita). Os óxidos das terras ítricas, nas quais o Pr é menor constituinte, são marron claro ou canela, dada a presença de Tb, ou pode mostrar tonalidade rósea devido ao Er. Tratando-se de frações puras de TR, i. e., um só tipo de óxido, então pode-se verificar as cores dos óxidos, distinguindo-se a cor rósea delicada do Nd, o preto do Pr, o marron escuro do Tb e o amarelo canela do cério, o róseo do Er, o branco do Y e do La. Outras indicações úteis são os comportamentos dos óxidos de TR frente aos ácidos, todos se dissolvendo com facilidade em ácidos minerais diluídos, com exceção do  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$  e  $Tb_4O_7$  (os três óxidos de valências superiores a 3), enquanto os óxidos de Zr, Hf, Ti e Th se dissolvem com muita dificuldade. Os óxidos de Pr e Tb se dissolvem mais dificilmente, porém mais rapidamente a quente, e sendo agentes oxidantes energéticos, liberam cloro se a dissolução é feita com ácido clorídrico. Seu poder oxidante pode ser comprovado adicionando-se um cristal de KI durante a dissolução. Já o  $CeO_2$  resiste à dissolução, a qual requer  $HNO_3$  concentrado ou adição de pequena quantidade de HF.

A solução de nitrato cérico é amarela ou laranja, dando já indicação de sua presença, ou então seu poder de oxidação, por exemplo, reduzido por hidroxilamina e outros redutores, descorando a solução. Também a cor das soluções de outras TR pode dar indicação dos elementos presentes. Contudo, uma confirmação segura deve ser feita por meio de análise instrumental.

Alguns reagentes que precipitam as TR podem também servir para a identificação, como, por exemplo, cupferron, 8-hidroxiquinolina e 2-metil-8-hidroxiquinolina.<sup>[840-842]</sup> A 8-hidroxiquinolina é dez vezes mais sensível do que o oxalato, podendo precipitar um micrograma de TR trivalente por ml de TR leves e 4 microgramas de TR pesadas por ml.

Ao contrário de alguns dos elementos de transição, as TR formam poucos complexos coloridos característicos. Porém, como a maioria dos íons metálicos, reagem com corantes sensíveis aos metais e alteram suas características de absorção. Na ausência de íons interferentes, i. e., após uma separação prévia por qualquer dos métodos já citados, podem ser reconhecidos e determinados por esta propriedade. Até certo ponto, mesmo sem a separação prévia, as interferências podem ser controladas ou eliminadas pelo ajuste das condições. Por exemplo, o controle de pH é importantíssimo, como no caso da presença dos alcalino-terrosos, que pode se eliminada em pH no qual não formam complexos e as TR já são favoravelmente complexadas. Vários elementos interferentes podem ser removidos por procedimento relativamente simples: eletrólise com catodo de Hg, extração com dietilditiocarbamato na presença de ácido sulfossilcílico para manter as TR na fase aquosa<sup>[843]</sup> ou precipitação com  $H_2S$ .

Arsenazo (ácido 3/2-arsofenilazo/-4,5-diidroxi-2,7-naftalenodissulfônico)<sup>[844-848]</sup> dá uma cor azul com as TR em meio neutro ou levemente ácido. O coeficiente de extinção molar é aproximadamente 29000 para cada TR individual, e o máximo de absorção é 570nm. Interferem: U-VI, Cu-II, Al-III, V-V, Th-IV, Zr-IV, Fe-III e Cr-III. Ânions que formam complexos pouco dissociados ou compostos insolúveis também interferem: fluoreto, fosfato, tungstato, oxalato, citrato, tartarato e salicilato. A interferência de Ca e Mg é evitada pelo ajuste do pH a 5,5, no qual os complexos de TR praticamente não são afetados. Na ausência de interferentes, o pH para a determinação é 7,0 - 8,0.

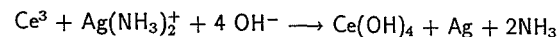
Alizarina vermelha S (alizarina S) tem sido usada para determinar as TR na faixa de 10 a 100 microgramas<sup>[849,843]</sup> para TR puras provenientes do fracionamento com troca iônica ou usada também para determinar a solubilidade das TR ou verificar a completação da precipitação.<sup>[841]</sup> A cor é sensível à variação de pH.

#### Cério

Um teste qualitativo de precipitação com  $NH_4OH$  pode dar indicação da presença de vários elementos metálicos, incluindo-se o Ce-III e outras TR. Num microtubo de ensaio adicionar uma gota da solução a ser ensaiada e uma gota de  $NH_4OH$  6M. A precipitação (Ce-III dá precipitado branco, que pode ser confirmado com a adição de água oxigenada, passando a amarelo) indica uma concentração a partir de 700ppm.

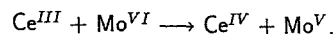
Este teste de Ce com água oxigenada e amônio é antigo,<sup>[850]</sup> mas ainda válido. Admite-se para o precipitado amarelo ou castanho-avermelhado de peridróxido de cério<sup>[851]</sup> a estequiometria  $Ce(OH)_2(OOH)$  e  $Ce(OH)_3(OOH)$ . É característico para o Ce em misturas com as outras TR, mas não pode ser usado diretamente na presença de ferro, porque a cor do peridróxido de cério é semelhante à cor do hidróxido férrico que se forma. A precipitação do hidróxido férrico pode ser evitada pela adição de tartarato. Mas este mascarante reduz a sensibilidade do teste de cério. Também a presença de grandes quantidades de íons coloridos torna a detecção de pequenas quantidades de cério difícil. Limite de identificação: 0,35 microgramas de Ce.

Outro teste sensível para cério é com nitrato de prata amoniacal,<sup>[852]</sup> segundo a reação:



O hidróxido de cério precipitado, de cor amarela, é escurecido pela formação de prata metálica finamente dividida. O teste é característico para cério na mistura de outras TR. Os íons Mn-II, Fe-III e Co-III reagem do mesmo modo que Ce-III, dando os óxidos superiores dos metais e prata elementar. O limite de identificação é 1 micrograma Ce.

A ação oxidante do ácido molíbdico é melhorada em certos heteropolíácidos, por exemplo, ácido fosfomolíbdico,  $H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$  aq. Este ácido pode, então, oxidar Ce-III.<sup>[853]</sup> Na presença de álcalis tem-se a reação:



i. e.,  $\text{CeO}_2$  e azul de molibdênio que se formam. Como as demais TR, bem como Zr e Th, são indiferentes a esse reagente, o cério pode ser identificado na mistura desses elementos. Para o teste a uma gota de solução a ensaiar adicionar uma gota do reagente numa placa de porcelana e uma gota de NaOH 40%. Aparece intensa cor azul ou precipitado. O limite de identificação é  $0,52\mu\text{g}$  de Ce. O reagente é uma solução saturada de ácido fosfomolibdico.<sup>[854]</sup>

O complexo cério-tenoiltrifluoroacetona (TTA) é vermelho, podendo ser extraído com xilol e pode ser usado para a determinação do cério por espectrofotometria.<sup>[855-857]</sup>

Quantidades macroscópicas de cério, mesmo em mistura com as outras TR, quando precipitadas com NaOH e oxidadas ao ar, tomam a coloração violácea; com a adição de água oxigenada passam a amarela.

Solução de cério-III com hidróxido de amônio e adição de água oxigenada dão cor amarela, ou precipitado amarelo em casos de maiores concentrações. Hidróxido de cério-III,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , reduz  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Au}^{3+}$  aos respectivos metais.

Outro teste bem conhecido é a oxidação com persulfato em meio ácido. Na presença de nitrato de prata (usar solução 250g/l), usando-se uma gota da solução a ensaiar, adicionar uma gota de nitrato de prata, ou mais, se necessário, para precipitar todo o cloreto; adicionar 1 gota de  $\text{HNO}_3$  e um cristal de persulfato de amônio. Aquecer em banho-maria. Ce-III passa a Ce-IV, com cor amarela.

O clássico e familiar oxalato de TR pode ser elaborado para o reconhecimento da série. As TR podem ser separadas com ácido oxálico em meio ácido mineral 0,5M, precipitando os oxalatos de TR e Th (se este não foi previamente separado). Bi-III e Sb-III, se não foram previamente separados, também podem precipitar nesse meio. A 0,5ml de solução a ensaiar, levemente ácida, juntar 0,5ml de HCl e 0,5ml de ácido oxálico saturado, O limite de sensibilidade é 700ppm.

#### Lantânio

Um antigo teste para lantânio faz o seu reconhecimento com iodo adsorvido no precipitado de hidróxido. A solução contendo La é tratada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  até a formação do precipitado, que com adição de iodo livre, toma a cor azul escuro (azul de lantânio), a qual lembra o azul da reação amido-iodo. Trata-se de um complexo de adição do iodo do gel de  $\text{La}(\text{OH})_3$  que permite diferenciar La das demais TR.

#### 10.12 - Detecção Instrumental das TR

Os métodos instrumentais são mais rápidos e convenientes para a detecção das TR e, quando disponíveis, são preferidos aos meios químicos. Contudo, também não permitem a detecção das quatorze TR por uma só técnica. Os métodos mais comuns são o espectrográfico, a emissão de raios-X fluorescentes e o método espectrofotométrico. Por meio de raios-X é possível detectar teores de 0,1 a 0,5% de TR em minerais, cerâmicas e metais, sem separação prévia.

Já os métodos espectrofotométricos requerem a solubilização das amostras. As TR coloridas como Pr e Nd podem ser detectadas e determinadas diretamente por meio de suas linhas fortes. Cério pode ser identificado e determinado pela sua forte absorção no UV. Terras como La e Y, que não apresentam linhas de absorção ou têm linhas fracas, não podem ser determinadas diretamente.

O método espectrográfico é muito útil, mas tem também suas limitações para a determinação de uma TR individual na mistura complexa das TR, dada a multiplicidade de linhas, dificultando a escolha de uma linha livre de interferência.

Os métodos de fluorescência de raios-X são muito úteis para a análise qualitativa e para a análise semiquantitativa e mesmo quantitativa das TR, e também como método para o controle das separações nos processos de fracionamento. Embora para as demais TR o método apresente muitas interferências, para o ítrio é de excepcional aplicação, praticamente livre de interferências. Suas linhas características estão fora do intervalo das linhas dos lantanídeos, não tem interações fortes e a intensidade da radiação é praticamente proporcional à concentração do Y, qualquer que seja a composição da mistura das TR. É um dos métodos mais exatos e satisfatórios para a determinação do ítrio.

Para a determinação das TR como impurezas em TR puras, o erro devido aos efeitos interelementos é desprezível, mas são impostas limitações pela intensidade espectral, radiação de fundo e a possibilidade de resolver as linhas adjacentes. Em muitos casos é possível determinar concentrações de elementos tão baixas como 0,01 a 0,05% com boa precisão.<sup>[858]</sup> Para análise usando-se cristal de fluoreto de lítio, nota-se que apenas Y, La, Ce, Pr, Nd e Sm têm linhas fortes que são livres das interferências principais.<sup>[859,860]</sup>

Para a determinação de Y, as TR e Th, geralmente associados a ele, não produzem efeitos sérios e algum efeito pode ser compensado usando-se Sr como padrão interno como referência,<sup>[861]</sup> podendo a determinação do ítrio ser feita em amostras sólidas ou em soluções.

A determinação de TR como impurezas em frações puras de lantanídeos pode ser feita por fluorescência de raios-X,<sup>[858]</sup> podendo-se alcançar, dependendo das condições do equipamento (excitação e detecção) limites de detecção de 0,01 a 0,05%. A precisão é da ordem de  $\pm 25\%$  na faixa de 0,5 a 1%, e fica cada vez mais pobre à medida que o teor se aproxima do limite de detecção. Comparado com o método espectrográfico, o método de raios-X se mostra favoravelmente em precisão, e é superior em velocidade e conveniência.

#### 10.13 - Determinação de Terras-Raras

##### 10.13.1 - Solubilização de TR em minerais e outros materiais

Duas vias são comumente usadas: ácida e alcalina. Um método clássico para a decomposição da monazita, por exemplo, é o ataque do minério finamente moído com misturas de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ , continuando o ataque a quente até que os fumos do ácido perclórico desapareçam. Depois de frio, a massa é lixiviada com água e HCl e filtrada para separar a sílica insolubilizada.

Uma alternativa do ataque ácido é a decomposição com ácido sulfúrico a quente, até o aparecimento de fumos de  $\text{SO}_3$ . O material frio é lixiviado com água gelada e filtrada.

Esse item não será tratado aqui exaustivamente. O leitor encontrará descrição dos métodos na literatura recomendada. Apenas vamos lembrar que, para as análises gerais de minerais, a escolha do método de decomposição depende do mineral, seus íons e cátions constituintes, a facilidade com que cada espécie mineralógica é atacada e os objetivos da análise. Alguns minerais do tipo silicatos (gadolinita, cerita), são rapidamente decompostos por HCl concentrado. Os minerais fosfatados (monazita, xenotima) resistem ao HCl, mas são decompostos por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$  concentrados, a  $200^\circ\text{C}$ . Minerais contendo Nb e Ta (euxenita e samarskita) são mais resistentes, mas são decompostos por HF ou então por fusão com bissulfato de potássio. Muitas vezes é aconselhada uma mistura de ácidos, cuja conveniência o pesquisador deve decidir. Para os trabalhos mais gerais de natureza analítica, são recomendadas as fusões com bissulfato de sódio, peróxido de sódio ou bifluoreto de sódio. Por exemplo, a fusão com peróxido de sódio é vantajosa no caso de minerais fosfatados, sendo mais rápida que os outros métodos. O ataque com ácido fluorídrico é específico para Nb e Ta e tem a vantagem de já fazer a separação quantitativa destes dois elementos. De um modo geral pode haver uma preferência pelo ataque ácido dos minerais contendo TR, que é eficiente. Mas se a análise inclui a determinação dos constituintes aniônicos, então a fusão alcalina é a escolha certa. Então a decomposição pode ser feita por fusões com NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e misturas  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .

Mais recentemente, Avens e colaboradores<sup>[863]</sup> recomendaram uma dissolução com mistura que chamam de "superácido" para o ataque de materiais contendo TR, especialmente óxidos cerâmicos. O sistema superácido é mistura de HF e  $\text{SbF}_5$ , a qual os autores indicam que é extraordinariamente eficiente para a dissolução total de óxidos cerâmicos, fluoretos e metais dos actinídeos e lantanídeos. A evaporação do solvente sob vácuo deixa um resíduo que é facilmente dissolvido com ácidos minerais comuns. As soluções aquosas resultantes são apropriadas para os métodos analíticos convencionais.

Um esquema geral, clássico e muito usado, é o ataque com ácido sulfúrico, separação dos metais pesados no filtrado por precipitação com  $\text{H}_2\text{S}$ , precipitação dos oxalatos, dissolução destes com ácido sulfúrico ou então calcinação a óxidos e dissolução destes, seguida da separação de Th e Sc em meio NaOH, dissolução dos hidróxidos com HCl- $\text{H}_2\text{O}_2$ , adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  até leve turbidez e fervura com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  para a precipitação de Th e Sc. No filtrado determinam-se as TR.

#### Determinação Gravimétrica

Uma vez separadas e livres das interferências, as TR totais podem ser determinadas precipitando-se os hidróxidos ou oxalatos e calcinando a óxidos. O valor obtido é expresso como óxidos totais (%). Depois, se necessário, o conteúdo de cada TR individual poderá ser determinado no óxido. Quando há tório co-precipitado com as TR, os óxidos totais são referidos como  $\text{R}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$ . Tanto os oxalatos como os hidróxidos devem ser precipitados de soluções de baixa concentração em metais alcalinos, pois estes são arrastados formando sais duplos ou são adsorvidos pelo hidróxido. Analiticamente os óxidos podem ser calcinados a  $900 - 1000^\circ\text{C}$ , em porcelana ou platina por meia hora, esfriados em dessecador e depois pesados. Como vimos, os óxidos de TR tendem a absorver umidade e  $\text{CO}_2$ , particularmente se o teor de Ce é baixo e se predominam as TR de baixo Z. Formam-se os sesquióxidos normais ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ) exceto para os óxidos de Ce, Pr e Tb.

Estudos termoanalíticos<sup>[864-866]</sup> mostraram que a decomposição dos hidróxidos e oxalatos requer temperaturas de  $800$  a  $950^\circ\text{C}$  para a decomposição completa dos carbonatos básicos que se formam nos primeiros estágios da ignição. A temperatura mais elevada é requerida para o La, o elemento mais básico das TR. Quando exposto ao ar, o óxido  $\text{La}_2\text{O}_3$  rapidamente absorve umidade.<sup>[867]</sup> A tendência de absorver umidade diminui com o Z crescente e é pequena para Er e os elementos que se seguem. A tendência de absorção de  $\text{CO}_2$  é a mesma que para a absorção de umidade.

Cério forma  $\text{CeO}_2$ , praseodímio forma  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , no qual 2/3 do metal estão no estado tetravalente ( $4 \text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ ) e térbio forma  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , o qual corresponde a  $2 \text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$ . O dióxido de cério, de cor amarelo palha, é estável ao ar em temperatura acima de  $1000^\circ\text{C}$  e pode ser reduzido a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  com hidrogênio em altas temperaturas.<sup>[868]</sup> Para propósitos analíticos a composição do óxido de cério, quer puro, quer em mistura com os outros óxidos de TR, deve ser admitido como  $\text{CeO}_2$ .

O comportamento do praseodímio é complexo. Sob pressão parcial de oxigênio ele forma uma série de óxidos não estequiométricos, variando de  $\text{PrO}_{1,715}$  ( $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ ) a  $915^\circ\text{C}$  a  $\text{PrO}_{1,833}$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) a cerca de  $350^\circ\text{C}$ .<sup>[869,868]</sup> Em temperatura ambiente o óxido pode ser considerado como  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , mas é obtido apenas quando a amostra é esfriada bem lentamente de  $500$  a  $300^\circ\text{C}$ . Em mistura com outras TR a razão O/Pr é variável de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  a  $\text{PrO}_2$ ,<sup>[870]</sup> dependendo das TR presentes e da razão Pr/TR. As outras TR e o Y formam um retículo cristalino do tipo C, estabilizando a forma oxidada  $\text{PrO}_2$ . Por outro lado, o óxido de lantânio forma o retículo cristalino hexagonal A, que tende a estabilizar o óxido  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Contudo, se a quantidade de Pr exceder aproximadamente 10%, o óxido vai para a estrutura C e novamente a oxidação leva à forma  $\text{PrO}_2$ , que é favorecida.

Um dos métodos de separação e determinação gravimétrica de cério é a antiga precipitação com iodato.<sup>[798]</sup> Cuidado especial é requerido no caso da presença de tório, o qual também é bem precipitado por iodato. O fundamento desse método é a oxidação do nitrato ceroso a cerico, e este hidrolisado com a precipitação de sais básicos, os quais dão um iodato insolúvel em  $\text{HNO}_3$ . As outras TR permanecem na trivalência e os seus iodatos são solúveis.

Galkina e Sosnovskaya<sup>[1076]</sup> fizeram a determinação gravimétrica de terras-raras e tório em minerais. Estudaram a separação, purificação e concentração das TR para sua final determinação gravimétrica. Fazendo-se a extração das TR com ácido butírico é possível separá-las de elementos como Fe, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Sn, W, Mo, Th, Sc, U, Ca, Sr, Ba e Mg.<sup>[1077,611,1078]</sup> A separação destes elementos, exceto Th, Sc e U, pode ser feita numa única extração na presença de ácido sulfossalicílico em pH 4,5-5,5, lavando-se a fase orgânica três vezes. Fazendo-se a extração em pH controlado, pode-se também dispensar o uso do complexante. Assim, recomenda-se pH 2-2,3 para Th, Sc e U<sup>[1078]</sup>, e pH 4-4,5 para Ca, Sr, Ba e Mg.<sup>[611]</sup> Os autores fizeram a determinação de TR e Th em misturas sintéticas simulando diferentes tipos de rochas. Estudaram o efeito do ácido sulfonasalicílico (SSA) na extração das TR e acharam que 7 a 8g de SSA é uma quantidade adequada para a separação de 300mg de TR, e verificaram também que quando se aumenta a concentração de SSA é preciso aumentar o pH. Íons sulfato não afetam a extração de TR mas fosfato prejudica extração; sulfato é extraído pelo ácido butírico. Trabalhando-se em pH 4,8 a 5,65, a extração será entre 98,9 a 95,0% de recuperação. O método permite completa separação das TR e Th, independentemente de suas concentrações, é rápido e permite a determinação de TR e Th na mesma alíquota.



### Determinação de TR individuais

A mistura das TR geralmente é determinada pela medida quantitativa por métodos físicos, como os espectros de absorção ou de emissão e vários outros procedimentos instrumentais, uma vez que a completa separação dos elementos individualmente é difícil e trabalhosa. Como vimos, das TR, apenas o cério pode ser separado com relativa facilidade de modo quantitativo, em vista da facilidade de se manter na tetravalência, estável, na qual se comporta muito semelhantemente ao tório. Cério pode então ser separado por precipitação como iodato ou por métodos de basicidade. Európio e itérbio podem ser separados com certo sucesso por redução ao estado divalente e precipitação como sulfato, mas a solubilidade do sulfato é muito grande para permitir que a separação seja quantitativa do ponto de vista analítico. No passado conseguiu-se algum sucesso na separação de Eu, Yb e Sm das demais TR pela formação de amálgama via eletrolítica, ou redução com metal alcalino ou alcalino-terroso na forma de seus amálgamas. Mas também neste caso a separação quantitativa é difícil.

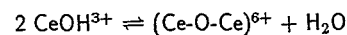
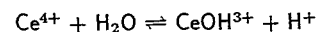
Todos os métodos de separação das TR no estado trivalente dão separações parciais. A solubilidade dos compostos das TR adjacentes diferem tão pouco que os fatores de separação variam de 1 ao máximo de 3. Assim, para uma separação completa torna-se necessária uma repetição enorme de precipitações ou cristalizações. O que é verdadeiro para as solubilidades também o é para fenômenos químicos, por exemplo, as constantes de estabilidade dos quelatos diferem apenas por um pequeno fator. Assim, as separações práticas nessas circunstâncias podem ser alcançadas apenas se os incrementos individuais de separação forem automaticamente repetidos inúmeras vezes, como de fato ocorre nos processos de extração por solventes e troca iônica.

Cério tetravalente é estável, e então sua determinação volumétrica por métodos oxidimétricos não apresenta dificuldades. Európio pode ser facilmente determinado polarograficamente, e também itérbio, embora com mais dificuldades.

### Determinação volumétrica

Cério tetravalente é familiar ao analista como um dos mais fortes agentes oxidantes obtidos e usados em solução aquosa. Com um potencial padrão de ca. -1,75V, é quase igual ao permanganato em seu poder de oxidação, é mais energético que cloro e, embora com seu alto potencial de oxidação, é quase perfeitamente estável, de modo que suas soluções padrão alteram muito pouco num período de semanas ou meses. Em soluções ácidas apenas os oxidantes mais fortes, como persulfato, bismutato, PbO<sub>2</sub> e óxido de Ag-II são capazes de oxidar o íon ceroso a cérico. Em condições apropriadas qualquer um dos citados oxidantes pode oxidar o cério quantitativamente. Em meio básico, devido à alta insolubilidade do hidróxido cérico, a oxidação do íon ceroso se passa mais prontamente e pode ser alcançada por agente como oxigênio atmosférico, cloro (hipoclorito), bromo e água oxigenada.

Soluções de sais céricos em acidez moderada contém, além do íon hidratado Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub><sup>4+</sup>, cuja concentração pode ser extremamente pequena, ainda espécies como Ce(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub><sup>3+</sup> e espécies poliméricas como CeOCe(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub><sup>6+</sup>. A análise espectrofotométrica de soluções céricas em 395 e 430nm tem sido interpretada em termos desses fenômenos.<sup>[871,872]</sup> Em meio ácido perclórico praticamente não ocorre a formação de complexos; hidrólise e polimerizações, representadas pelas equações:

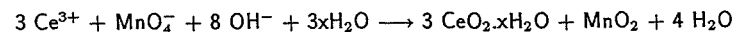


são extensas, como vistas pelas constantes de equilíbrio. A hidrólise aumenta e a polimerização diminui com o aumento da temperatura. Já em meio sulfúrico a tendência de formação de complexos predomina e, como resultado, a hidrólise e a polimerização são reprimidas. As constantes de estabilidade para as espécies CeSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> são, respectivamente, 3500, 200 e 20, a 25°C.<sup>[872]</sup> Em ácido nítrico, embora menos estudado, ocorrem espécies hidrolisadas e polimerizadas, bem como complexos do tipo Ce(NO<sub>3</sub>)(OH)<sup>2+</sup>.<sup>[873]</sup> O comportamento do cério em elevada concentração de nitrato em resinas aniônicas demonstrou a existência de espécies aniônicas provavelmente do tipo Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2-</sup>.

Quanto à basicidade, o Ce-IV é semelhante ao Th e Hf e ocupa uma posição entre os dois. Pela diluição das soluções céricas aumenta a hidrólise e, como resultado, ocorre precipitação, quando em concentrações elevadas, de sais básicos (nitrato ou sulfato). A reação é promovida pelo aquecimento ou fervura da solução.

Como no caso do tório, a diferença de basicidade entre Ce-IV e as TR trivalentes é suficiente para permitir sua completa separação por repetidas precipitações como hidróxido cérico. Do ponto de vista analítico, contudo, a separação do cério é trabalhosa, e já foi substituída pela sua determinação por métodos volumétricos.

Do ponto de vista do potencial de oxidação do par ceroso/cérico, fica evidente que em solução ácida somente permanganato teria a possibilidade de ser usado como agente titulador. Infelizmente, a reação entre Ce-III e permanganato em solução ácida é tão lenta que a reação não é útil em química analítica. Contudo, o controle de pH ou o uso de agentes complexantes ou precipitantes pode tornar o seu uso aplicável. Assim, a titulação na presença de excesso de MgO em pó para manter o pH neutro ocorre a reação:



a qual é quantitativa.<sup>[874-876]</sup> Mas, nessas condições o oxigênio atmosférico é capaz de oxidar o Ce-III, o que obriga a fazer a titulação numa atmosfera neutra, ou preferencialmente, adicionar a solução neutra a um volume de permanganato em suspensão de MgO. Porém, o método não é aplicável à determinação de cério em misturas de TR, uma vez que também Pr sofre oxidação, pelo menos parcialmente.

Hoje, os métodos mais usados para a determinação do cério dependem da oxidação em meio ácido seguido da titulação do Ce-IV com solução-padrão de um agente redutor conveniente. Assim, procedimentos de oxidação usando-se persulfato<sup>[877-879]</sup> ou bismutato de sódio<sup>[880,881]</sup> são bem provados e dão resultados igualmente eficientes. Uma vez oxidado, deve-se usar um redutor conveniente. Um dos mais populares é o sulfato ferroso amoniacal, podendo o ponto de viragem ser detectado potenciométricamente, ou por meio de ferroína como indicador.<sup>[880,882]</sup> Outras reações já recomendadas há muitos anos para a determinação de cério usam ácido arsenioso,<sup>[883-885]</sup> nitrato

de sódio,<sup>[888,885]</sup> e sulfato de vanadila.<sup>[886,152]</sup>

A oxidação do cério com persulfato é muito divulgada. O cátion  $Ag^+$  catalisa essa oxidação e promove a decomposição do excesso de persulfato.<sup>[888]</sup> Os óxidos de TR, podendo até conter Y, são dissolvidos em ácido sulfúrico-nítrico e evaporados até fumos, para a decomposição de matéria orgânica. A oxidação com bismutato também é conhecida há muito.<sup>[880,881]</sup>

A determinação volumétrica de európio depende de sua redução ao estado divalente num redutor de Jones. Neste particular, európio é o único entre as TR, pois examinando-se os potenciais de oxidação, somente ele é reduzido por zinco metálico. As outras TR capazes de existência no estado divalente (Sm e Yb) são reduzidas somente por agentes muito vigorosos, como amálgama de sódio, sendo sua existência tão transitória que a análise quantitativa não é possível. É aconselhável para a determinação do európio que, como sempre recomendado, seja feita a separação das TR como um grupo para separar os interferentes. Dada a sua instabilidade em solução e por absorver oxigênio do ar com avidéz, não se determina o európio por oxidação direta. A solução contendo Eu-II é adicionada a uma solução contendo cloreto férrico ou iodo padronizados, e o íon ferroso ou o excesso de iodo são determinados por um procedimento apropriado. Para soluções diluídas de európio recomenda-se o uso de cloreto férrico. Por este procedimento é possível determinar 0,1% Eu em mistura com as outras TR. Com óxidos de TR contendo de 2 a 5% Eu a precisão é de aproximadamente 1%. Nessas concentrações os métodos espectrofotométricos, volumétricos e polarográficos geralmente concordam dentro de  $\pm 1\%$ .

Atualmente, um dos métodos mais divulgados e usados é a determinação complexométrica com agentes quelantes do tipo EDTA ou NTA, e a detecção do ponto final com corantes sensíveis do tipo xilenol orange ou então por meios instrumentais. Para a determinação das TR totais ou individuais o método complexométrico é rápido, eficiente e preciso.

Dos métodos complexométricos, aqueles baseados no uso do alaranjado de xilenol<sup>[889-891]</sup> ou arsenazo<sup>[892]</sup> são os mais convenientes e adequados para a determinação das TR, dadas a sua simplicidade, factibilidade e precisão. Ambos indicadores possibilitam a titulação direta de qualquer das TR, ou todas em conjunto com EDTA, e não são sensíveis à variação de pH ou de outras variáveis. Os procedimentos com preto de eriocromo T,<sup>[893,894,404,896]</sup> embora de excelente precisão, para as TR leves, não são recomendados para as TR de Z acima de 64, ou misturas contendo estes elementos, devido à desfavorável relação das constantes de estabilidade. A titulação deve ser feita então em solução tamponada e pH próximo de 7, e na presença de complexantes como ácidos cítrico e ascórbico para evitar a precipitação das TR como hidróxidos, o que leva a falsos pontos de viragem.

Um procedimento baseado no uso de sulfonato de alizarina<sup>[897,894]</sup> para a detecção do ponto final também dá resultados erráticos para as TR pesadas. Outros indicadores promissores para a determinação de todas as TR são metiltimol azul,<sup>[898]</sup> cromazurol S<sup>[899]</sup> e bromopirrogol vermelho.<sup>[900]</sup> Recomendam-se métodos instrumentais para a determinação precisa do ponto final.

A titulação complexométrica é notavelmente não-seletiva para as TR, e substancialmente todos os íons são titulados, com exceção dos alcalinos, e mesmo os alcalino-terrosos já formam complexos

de estabilidade suficiente, de modo que são titulados conjuntamente com as TR. Em certos casos, a interferência de alguns cátions pode ser contornada usando-se a vantagem da formação seletiva de complexos ou de precipitados, com ou sem remoção destes. Mas a interferência de elementos comumente associados às TR, como Th, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta e U não pode ser evitada e deve-se fazer a separação prévia. Procedimentos já muito divulgados para a titulação com EDTA e alaranjado de xilenol estão nas referências<sup>[889-891]</sup> e com arsenazo.<sup>[892]</sup> Uma advertência a ser observada pelos analistas sobre a titulação das TR e EDTA em solução tamponada com acetato é feita por Osorio e Feitosa.<sup>[767]</sup>

Rastogi e colaboradores<sup>[1046]</sup> apresentaram um procedimento para uso de água oxigenada como agente mascarante para o urânio, durante a titulação de ítrio com EDTA em mistura Y-U contendo grandes quantidades de urânio. Grande concentração de acetato é necessária para manter o urânio em solução durante a titulação. O método tolera até 500mg de U na determinação de Y com 0,5ml de  $H_2O_2$  30% em acetato 1M; 6 a 16 mg de Y na presença de 300mg de U foram determinados com precisão e exatidão de  $\pm 0,2\%$ .

Hafez e colaboradores<sup>[1047]</sup> determinaram a precisão e a exatidão para titulações sucessivas de tório e TR (La, Nd, Gd) com  $Na_2EDTA$  0,001M usando semi-xilenol orange como indicador metalocromico. O tório foi titulado a pH 2, sendo o pH ajustado a 5,5 - 5,9 pela adição de hexametilnotetraamina para a titulação das TR (La ou Nd ou Gd). Os autores fizeram uma comparação do comportamento dos indicadores semi-xilenol orange e xilenol orange.

#### 10.13.2 - Métodos espectrofotométricos

Várias TR mostram espectros característicos de absorção. O uso deste fenômeno tem sido intensivamente explorado para a determinação das TR individuais em suas misturas. Embora na região visível haja bandas<sup>[901]</sup> que podem ser usadas para a determinação de várias TR, as bandas mais características para as outras TR estão na região infravermelho do espectro. É o caso do Yb, que não exibe bandas na região visível, mas somente no infravermelho. Também as bandas mais características do Sm e Dy estão na região visível. Os comprimentos de onda para os nitratos de TR úteis à sua determinação podem ser encontrados nas referências.<sup>[789,904]</sup>

Dada a grande semelhança química das TR individuais e do Y entre si, a determinação de um elemento individual é muito difícil e quase impossível por métodos químicos, exceto Ce e Eu. Treze das TR exibem características únicas e espectros de absorção característicos em uma ou mais regiões espectrais: ultravioleta, UV (200-350nm), visível (350-700nm) e infravermelho IV (700-1400nm). As TR são únicas no sentido de que praticamente exibem espectros de absorção bem nítidos sem o uso de um agente secundário de formação de cor. Elas realmente formam compostos coloridos com vários reagentes cromogênicos,<sup>[845,843]</sup> mas todas mostrarão essencialmente o mesmo espectro, i.e., não são seletivos. A origem das bandas agudas das TR está nas transições eletrônicas envolvendo os orbitais 4f. Os elétrons mais externos 5s e 5p protegem os estados eletrônicos 4f das perturbações maiores pelo campo iônico fora do sistema atômico, permitindo que esses estados sejam bem definidos. Embora as bandas sejam agudas, sua absorvidade molar não é tão intensa como aquelas dos complexos coloridos normalmente usados em análises espectrofotométricas.

Os espectros de absorção das soluções clorídricas das TR já foram completamente descritos em 1934, e continuam ainda hoje como uma das descrições mais completas desses espectros.<sup>[902]</sup> Em 1941 foi sugerido o primeiro uso do espectrofotômetro para a medida do espectro de absorção das TR leves (Pr, Nd e Sm).<sup>[789]</sup> Em 1942 esse estudo foi ampliado para as TR pesadas (Dy, Ho, Er, Tm e Yb).<sup>[904]</sup> À medida que a qualidade dos espectrofotômetros foi melhorando, iam aparecendo trabalhos com as medidas quantitativas das bandas de absorção das TR.<sup>[905-912]</sup>

Durante muitos anos se usou o espectroscópio de mão de visão direta para a observação qualitativa de algumas TR, como Nd e Pr, e para a comparação com soluções de concentrações conhecidas desses elementos. Certos minérios, como monazita e bastnaesita, podem ser identificados por meio do espectro característico de absorção de Nd e Pr na luz refletida quando observados por um espectroscópio de mão.

Os espectros de absorção das TR foram observados em meios nitrato,<sup>[907,903,904]</sup> cloreto,<sup>[913,906,907,908,902,909,914,912]</sup> perclorato<sup>[905,907,910,911]</sup> e acetato.<sup>[907]</sup> Os meios comumente usados são o clorídrico e o perclórico. O íon nitrato tem uma banda de absorção forte ao redor de 300nm que obscurece algumas bandas das TR abaixo de 340nm. Desde que algumas das bandas de absorção que são usadas, notadamente de Ce, Gd e Tb, estão abaixo deste comprimento de onda, o uso de soluções nítricas é largamente descartado. Alguns autores preferem o sistema perclorato<sup>[905,911]</sup> porque não se formam complexos com as TR, sendo o íon perclorato bastante grande, o que não acontece com o cloreto. No caso de dissolução dos óxidos com ácido perclórico não há problemas, mas quando dissolvemos óxidos com ácido clorídrico pode haver liberação de cloro elementar, como no caso de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , sendo que o cloro não apresenta qualquer absorção apreciável através de toda a faixa da região espectral.

A visão direta, embora já superada, ainda hoje pode ter aplicação em alguns casos, especialmente nas usinas de fracionamento, para uma inspeção rápida. Limita-se à faixa de 450-600nm. Neodímio é o elemento mais fácil de ser observado; Pr, Sm, Er e Ho são menos facilmente detectados. As demais TR não apresentam bandas de absorção úteis nesta faixa de comprimento de onda. Para a observação com espectroscópio de mão, o elemento mais sensível é o Nd que pode ser detectado a partir de 0,001g/l em meio perclorato, em 575nm.

Vários trabalhos registram os coeficientes de extinção molar para as TR.<sup>[905,907,909-912,914]</sup> Um exame mais atento dos picos registrados mostrou que há apenas alguns que não sofrem interferências. Os picos que aparecem nos trabalhos da literatura são registrados geralmente a partir de 1g/l em cada TR, e não obedecem à abundância natural dos lantanídeos.

#### Espectros no Ultravioleta

Todas as TR que têm espectro de absorção têm bandas na região UV (200-350nm). O que poderia parecer um problema não o é, contudo, pois apenas três elementos têm espectros somente no UV, e os demais têm fracas bandas muito fortes, cerca de 100 vezes mais fortes que as outras bandas. Cério usualmente ocorre em quantidade suficiente para ser determinado volumetricamente e não é determinado pela sua própria absorção quando presente em quantidades muito pequenas. O íon ceroso tem 3 picos: em 295 e duas bandas muito largas, em 235 e 255nm. Estas bandas estão

sujeitas a uma variedade de interferentes, particularmente de elementos outros que não as TR, e também devido à variação na concentração do ânion.<sup>[915]</sup> Por esta razão, as bandas de absorção do íon ceroso não tem sido muito usada para finalidades analíticas. Para contornar, há vários métodos colorimétricos usados para sua determinação. Cério ainda cria uma série de interferências para o gadolínio e deve ser removido antes de sua determinação.

Gadolínio tem um grupo de bandas muito agudas na região 270-280nm, e é um dos mais difíceis para determinar. Essas bandas são muito complexas<sup>[905,908,914]</sup> e esta complexidade depende também do poder de resolução do espectrofotômetro. Em condições ideais há 4 picos, dos quais dois são usados analiticamente, um bem abaixo de 273nm e o outro em cerca de 275,5nm. Contudo, a maioria das TR tem absorção nesta região também, e interfere na determinação do gadolínio. A presença de 2 a 3% de Ce no óxido mostra uma interferência que torna a determinação precisa muito difícil, e deve assim o cério ser separado antes. Térbio em teor de até 50% do óxido normalmente não causa séria interferência, mas um tal teor normalmente não é encontrado, exceto quando se tratam de frações de TR individuais previamente enriquecidas.

A banda mais forte do térbio é alargada, com o pico em 219nm, com uma banda menos intensa em 265nm. Uma vez que Tb não ocorre normalmente em tão altos teores, não constitui sério interferente. Por outro lado, há várias outras TR que têm bandas de absorção fortes na região das bandas do térbio. As TR que interferem são: Ce, Pr, Eu. Cério causa séria interferência e deve ser eliminado. Európio é uma das TR menos abundantes e não interferirá, a menos que tenha sido previamente concentrado. Praseodímio constitui uma séria interferência nas misturas naturais leves, mas nas TR pesadas não constitui problema.

Uma vez que cério é problema, a sua separação *a priori* para a determinação de Gd é muito importante. Como já visto, ele pode ser removido por oxidação ao estado tetravalente e precipitação como iodato, ou usando-se a precipitação pela basicidade. Poderá também ser removido por um dos procedimentos de extração, por exemplo, com DEHPA<sup>[512]</sup> ou TTA.<sup>[855]</sup> Num procedimento muito divulgado faz-se precipitação das TR com hidróxido, e durante a secagem ele é oxidado a Ce-IV, sendo depois cuidadosamente lixiviado com ácido, de preferência  $\text{HNO}_3$ , até que justamente vire o papel Congo. A separação do cério não é completa, e o restante poderá ser eliminado neutralizando-se novamente com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e oxidando o cério com água oxigenada. Cuidar para que nestas operações não haja fosfato ou fluoreto, pois os correspondentes compostos se precipitam em meio neutro. Já no processo de extração, o diluente para o DEHPA deve ser hidrocarboneto saturado, para não reduzir o cério, o qual não é extraído.

#### Espectros no Visível

Todas as TR com bandas de absorção, exceto Ce, Gd e Yb, têm bandas de absorção na região visível. As bandas do Tb são menos intensas e não são usadas. Das demais TR, Dy tem 3 picos na região 320-375nm, mas elas têm interferências mútuas com Ho e Er, e, uma vez que há 2 picos na região infravermelho próximo que tem menos interferência, elas não são muito usadas. Samário, európio, praseodímio e túlio mostram uma banda mais intensa de absorção em concentrações normalmente encontradas. Cada uma dessas bandas tem pelo menos uma interferência, e às vezes mais de uma. Estas interferências não são sérias na análise de misturas naturais, pois são de elementos

que não ocorrem como principais constituintes. Európio, por exemplo, raramente é encontrado em misturas naturais em concentrações suficientemente altas para ser determinado espectrofotometricamente, e, portanto, não interfere com a determinação do Sm. Do mesmo modo, Dy é raramente encontrado, em quantidades suficientemente grandes para interferir com Sm. A interferência comum de Eu e Sm, um com o outro, é problema na produção do Eu.

Uma banda de absorção para Nd e Er que seja livre de interferência pode ser encontrada usualmente. Neodímio tem 3 bandas principais no visível: 354, 522 e 575nm. A banda em 575nm sofre uma leve interferência do Pr, a qual pode ser ignorada. A banda em 522nm é livre de interferência a menos que haja grandes quantidades de Eu e Er.

Holmio e érbio constituem um par difícil de determinar, pois ambos estão presentes em quantidades apreciáveis. Holmio é mais difícil, pois o érbio tem uma banda em 379nm que é livre de interferência do Ho e tem apenas uma pequena interferência do Dy e Eu, as quais usualmente podem ser ignoradas. A banda em 523nm do Er mostra uma interferência séria do Nd, mas nem sempre Nd está presente neste tipo de mistura.

As bandas mais sensíveis do Ho são, pela ordem, 537, 451 e 640nm. Estas três bandas sofrem séria interferência do Er. Há uma banda menos sensível em 416nm, que sofre interferência de Sm, mas novamente esta interferência parece não ser séria, exceto em situações muito incomuns.

A única banda usada no visível para o Pr é a de 444nm. Dos elementos associados com o Pr nas misturas naturais, apenas Sm interfere. Numa situação incomum, na qual todas as TR aparecem em quantidades apreciáveis, devem ser introduzidas correções para Sm, Dy, Ho e Er.

#### Espectros no Infravermelho

Os espectros das TR na região infravermelho próximo (700-1400nm) é menos complexa que na região visível. Os únicos elementos que têm bandas de absorção largas nessa região são Nd, Dy e Yb. Destes, Nd tem a maior e mais aguda banda e a banda em 740nm é livre de interferência. A banda em 797nm não é usada devido às numerosas interferências. Disprósio tem uma banda em 911nm que sofre leve interferência devido ao Ho e ao Yb, as quais normalmente são ignoradas. Itérbio é uma das TR mais difíceis para se determinar espectrofotometricamente, pois sua absorvidade é a mais baixa para a banda principal, e tem uma interferência séria do Er na sua banda principal de 973nm. Érbio tem um pico em 975nm, o qual é cerca da metade da altura do pico do Yb. Há um patamar ou ombro de cerca de 950nm que tem sido sugerido como ponto para a medida, por ser livre da interferência do Er. Contudo, este ombro tem uma absorvidade cerca de 1/3 do pico primário. Também é nessa região que ocorre uma das bandas de água, havendo absorção devido ao ácido perclórico. A água tem bandas de absorção em 955 e 1190nm, ambas sendo extremamente sensíveis ao calor. Aconselha-se o uso de HCl para a determinação de Yb. Samário e disprósio também têm bandas de absorção em 1100 e 1400nm, mas não são muito sensíveis e sofrem interferências mútuas.

#### Espectros de Absorção de TR-II

As três TR capazes de existir no estado bivalente têm bandas de absorção muito fortes e também

muito difusas. Observaram-se bandas de absorção para os cloretos de Sm-II, Eu-II e Yb-II, as quais também foram estudadas em estado sólido e em soluções aquosas, juntamente com os espectros de fluorescência, para melhor interpretação dos espectros de absorção.<sup>[916]</sup> Contudo, não tem sido feita aplicação para a determinação analítica, devido à facilidade com que esses elementos são reoxidados ao estado trivalente.

#### Determinação Espectrofotométrica de Cério

O espectro de absorção de Ce-III tem quatro máximos, um pequeno em 296nm, dois fortes em 253 e 239nm e um moderado em 222nm. Traços de elementos outros que não TR, especialmente elementos de transição, interferem, o mesmo acontecendo com espécies aniônicas associadas ao cério. O pico em 296nm não segue a lei de Beer e é fortemente afetado pela variação de temperatura e concentração de íons complexantes na solução.<sup>[917]</sup> A banda em 263nm é apenas levemente afetada pelas variações da concentração do ânion, sendo a absorvidade constante em concentrações de 0,05 a 3,5N em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,<sup>[918,919]</sup> sendo recomendado o uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N. Pode-se ainda usar ácido perclórico, pois a solubilidade dos percloratos de TR é consideravelmente maior que a dos sulfatos. Para a determinação de 10 a 100ppm de Ce em La requer-se uma concentração de 400g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l.

A absorção de Ce-IV tem sido medida em meio ácido ou básico, ambos apresentando certas vantagens. A absorção máxima está entre 300 e 320nm, dependendo do pH, concentração do ácido ou do carbonato (meio alcalino). Uma solução de carbonato com água oxigenada tem sido usada por vários autores<sup>[920]</sup> e um trabalho indica a oxidação do cério em meio ácido e depois diluição com carbonato.<sup>[921]</sup> Contudo, como é sabido, o sistema carbonato não solubiliza grandes concentrações de TR, ou se mantém estável, e por isso tem sido recomendado o uso de citrato e água oxigenada.<sup>[915]</sup> Também tem sido usada a oxidação clássica do cério com persulfato, catalisada por nitrato de prata em ácido sulfúrico,<sup>[922]</sup> e a absorção desta solução é então medida. Este método pode medir Ce na faixa de 40 a 400 microgramas em 10ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N e um limite de detecção de 3 microgramas.<sup>[922]</sup> Excesso de persulfato interfere e deve ser destruído por ebulição. Nitrato, que é produzido pela oxidação de amônia pelo persulfato na presença de Ce-IV, também interfere. Esta dificuldade pode ser evitada usando-se persulfato de potássio. A pequena quantidade de nitrato usada na forma de nitrato de prata pode ser evitada usando-se sulfato de prata. Geralmente usam-se para a análise 0,5mg de AgNO<sub>3</sub> e 24mg de persulfato de potássio, mas tem-se recomendado o uso de menores quantidades desses reagentes. A absorbância é medida em 320nm.

Os primeiros trabalhos usando carbonato para a determinação de Ce-IV usavam K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25%, e o cério era oxidado com água oxigenada, o pH ajustado entre 10,0 e 10,5 com HCl 6M.<sup>[920]</sup> Trabalhos posteriores mostraram que aparecem nessa solução colóides que floculavam facilmente. Recomendou-se depois o uso de cério oxidado em meio ácido com persulfato, como já descrito, a solução tornada depois 3,0M em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para evitar o problema do aparecimento de flocos, medindo-se absorbância em 305nm contra uma referência de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M.

Dos métodos de oxido-redução colorimétricas sugeridos para o cério, talvez o melhor seja o da o-fenantrolina. Cério-IV reage com sulfato de o-fenantrolina ferrosa para dar uma cor azul, a qual pode ser usada para a determinação do cério. A oxidação do cério pode ser feita com persulfato ou bismutato ou com PbO<sub>2</sub><sup>[923]</sup> na presença de ácido sulfúrico, filtrando-se o excesso de óxido de

chumbo e o sulfato de chumbo e colocando o filtrado num excesso de sulfato ferroso. Este excesso é determinado colorimetricamente com o-fenantrolina e o cério é calculado pela diferença. Cloreto, manganês e vanádio interferem com o método de o-fenantrolina ferrosa. O pH final deve estar na faixa de 2,5 a 2,8 e a medida da absorbância é feita em 505nm.

Rahim e colaboradores,<sup>[925]</sup> considerando que os métodos titrimétricos e espectrofotométricos disponíveis para a determinação de Ce-IV não são completamente satisfatórios, desenvolveram um método bem sensível, baseado na reação de Ce-IV com iodeto. O iodo elementar liberado é extraído com clorofórmio, reduzido a iodeto e este determinado por um procedimento de amplificação com 6 a 36 vezes. O método espectrofotométrico é baseado na reação de Ce-IV com excesso de Fe-II, sendo que o Fe-III formado reage com hexacianoferrato (II) para produzir o azul da prússia, bem estável e conveniente para a determinação.

#### Determinação Espectrofotométrica de Outras TR

O reagente metalocrômico 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) é especialmente importante em química analítica para a microdeterminação de vários íons metálicos. Shibata<sup>[927]</sup> demonstrou que PAN reage muito sensivelmente com as TR formando complexos vermelhos intensos em meio alcalino. Todos os tipos de complexos formados entre PAN e os íons das TR podem ser extraídos com éter, exceto aqueles do La e Sc. Abu-Zuhri e colaboradores<sup>[926]</sup> estudaram as condições ótimas de complexação PAN-La e descreveram um método sensível para a determinação do lantânio. Os complexos La-PAN têm seu máximo de absorção em pH 9,6. Interferem vários cátions que também formam complexos coloridos com PAN:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ . Ânions comuns como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e também os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  não interferem.

Hsu e Mai Pan<sup>[928]</sup> estudaram a reação de Y com p-nitroclorofosfonazo para formar um complexo do tipo 1:3 e com máximo de absorção em 731nm. A formação do complexo é completa em 10 minutos num pequeno volume de  $\text{HClO}_4$  0,2-0,5M, e é estável pelo menos 4 horas após a diluição. Os autores fizeram a determinação de Y na faixa de 0 a 6 microgramas em 25ml de solução na presença de 10 vezes La ou Ce, sem separação. Apresentam um método seletivo e sensível para a determinação de microquantidades de Y em ligas de níquel. A tolerância de TR-III na determinação de um micrograma de Y, dados em microgramas: La 10, Ce 10, Pr 5, Nd 5, Sm 5, Eu 2 e Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu : 1.

Sanchez e colaboradores<sup>[929]</sup> estudaram a reação das TR com 1,4-diidroxi-antraquinona (DHA) e encontraram as condições ótimas para a determinação espectrofotométrica de Lu e Pr. Usaram as derivadas primeira e segunda do espectro para a análise da mistura binária nas razões de concentrações 1:5 e 5:1. Obtiveram uma calibração linear na faixa de 1 a  $10\mu\text{g/ml}$ .

O principal problema na análise quantitativa das TR geralmente é a seletividade. São muitos os reagentes sugeridos para a determinação espectrofotométrica das TR, mas nenhum é específico, e mesmo os mais seletivos requerem separação por extração para remover os elementos interferentes.

Entre os reagentes sugeridos para a determinação das TR totais por espectrofotometria estão

alizarina vermelha S, aluminon, alaranjado de xilenol, arsenazo-I e arsenazo-III, PAN e PAR. Nenhum é específico para o grupo das TR e sua seletividade é pobre.

Uma melhoria na seletividade dos métodos espectrofotométricos é o uso de técnicas derivativas de vários tipos para a resolução das bandas que se sobrepõem.

Todas as TR reagem com DHA nas mesmas condições para formar complexos de cor púrpura. A natureza dos espectros torna impossível usá-los diretamente para a determinação das TR individuais ou em misturas sem separação. Os espectros derivativos, contudo, podem oferecer um meio para aumentar a seletividade. Por este método, Lu e Pr podem ser determinados em misturas num grande intervalo de concentração. O primeiro espectro derivativo dos complexos de Pr e Lu tem distintos pontos isodiferenciais em 559,5 e 555,5nm, correspondendo ao comprimento de onda máximo de absorção dos dois complexos. Lutécio foi determinado precisa e sensivelmente pela primeira derivada enquanto Pr foi determinado usando-se a segunda derivada.

Bromopirogalol vermelho é um reagente cromogênico e forma complexos azuis e solúveis com as TR, podendo ser usados para microdeterminação das mesmas. Roy e Sanga<sup>[930]</sup> usaram esse reagente junto com agentes catiônicos ativos de superfície para aumentar a sensibilidade dos corantes derivados do trifenilmetano. Os autores estudaram os quelatos de Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy e Lu na presença de brometo de cetiltrimetilamônio, fazendo a caracterização destes quelatos a pH 7,2 e depois a extração dos complexos em isobutanol.

Os íons de TR reagem com 1,10-fenantrolina (phen) em solução aquosa para formar cátions  $(\text{R.phen}_2)^{3+}$ , os quais formam compostos insolúveis com vários ácidos, como o salicílico e o ácido 2-fenilquinolina-4-carboxílico. Poluektov e Sandul<sup>[931]</sup> acharam que os cátions  $(\text{R.phen}_2)^{3+}$  formam sais insolúveis com corantes ácidos, como a fluoresceína e seus derivados halogenados. Esses sais têm cores diferentes do próprio reagente. A cor mais intensa é observada quando se usa a tetrabromofluoresceína (eosina). Os autores estudaram a determinação fotométrica para algumas TR usando esta reação. Quando fenantrolina é adicionada à solução de TR e o pH ajustado para 5-6 e adicionada a solução de eosina, a cor desta muda de laranja para róseo devido à formação de um composto insolúvel que dá soluções colóidais. Em solução ácida, a própria fenantrolina reage com a eosina para formar um precipitado róseo que se dissolve quando o pH é ajustado a 5-6. Os precipitados, coloridos não são extraídos por benzeno, clorofórmio, tolueno e éter, e ficam na interface. Isobutanol, extrai o corante, mas o complexo é rompido. A sensibilidade é de 0,2 a  $0,25\mu\text{ R}_2\text{O}_3/\text{ml}$  e as curvas de calibração foram até  $10\text{-}12\mu\text{g TR/ml}$ . Todas as TR reagem com a eosina e fenantrolina nas mesmas condições e dão a mesma cor. Mas é possível determinar uma TR em mistura binária, mascarando uma delas. Os autores usaram NaF para mascarar La, Ce, Pr e Y completamente, e Lu e Eu mascarados 20 a 33%, permitindo assim determinar Lu e Eu. O método proposto se presta bem para a determinação das TR totais e para a determinação de Eu em misturas com La e Y, bem como para determinar Lu em misturas com Y quando se usa NaF como agente mascarante.

Nos métodos espectrofotométricos baseados na formação de complexos, a causa mais comum de interferência é a reação de um ou mais íons estranhos com a espécie a ser determinada ou, mais freqüentemente, com o reagente orgânico. Esta interferência pode ser evitada, muitas vezes, sem ter que praticar separações preliminares, se um agente mascarante apropriado for usado. Em geral,

na espectrofotometria, os requisitos de mascaramento são menos rígidos do que nas titulações complexométricas, especialmente se as espécies coloridas são no final extraídas em solventes orgânicos, porque os métodos espectrofotométricos são, pela sua natureza, mais seletivos. A ordem de adição dos reagentes é, muitas vezes, importante, por causa da velocidade de formação das espécies coloridas com o metal interferente, ou do agente mascarante com o metal a ser determinado, ser lenta.

Por exemplo, o ácido sulfossilicólico é um mascarante conveniente para alumínio na determinação espectrométrica de Ce e TR com arsenazo-III em tampão de acetato, mas se houver Fe-III, então um forte complexo colorido se forma. Neste caso, a dificuldade pode ser evitada e ao mesmo tempo se pode também mascarar cobre, por adição de tiouréia, a qual reduz Fe-III a Fe-II.<sup>[932]</sup>

Mendez e colaboradores<sup>[933]</sup> mediram o sinal pico/vale da quarta derivativa da absorção do sistema Nd-PAN-Trítion X-100 e indicaram o limite de detecção de 11ppb (partes por bilhão). O método foi adaptado para a determinação de neodímio em vidros. Os métodos para a determinação espectrofotométrica de Nd incluem o uso de arsenazo-III,<sup>[934,935]</sup> que é muito sensível; outros métodos citados na literatura não são tão sensíveis como o do arsenazo. A espectrofotometria derivativa<sup>[936,937]</sup> abriu novas possibilidades para aumentar a sensibilidade e a seletividade dos métodos analíticos, sem contudo aumentar o custo. O reagente 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) continua sendo largamente aplicado na separação e determinação de TR,<sup>[938,939]</sup> contudo a baixa solubilidade do cromóforo e dos quelatos com ele formados requer o uso de meio não-aquoso. O uso de um meio micelar tem sido uma das melhores maneiras para aumentar a sensibilidade e a seletividade dos métodos analíticos e evitar o processo de extração,<sup>[940-941]</sup> permitindo que o método seja aplicado em meio aquoso, com suas vantagens correspondentes. Mendez e colaboradores<sup>[933]</sup> propuseram um método espectrofotométrico para a determinação de neodímio no sistema Nd-PAN em micelas de Trítion x-100. O método é sensível e simples, e a medida se faz por espectrofotometria derivativa com aplicação na determinação de neodímio em vidros. Os autores dão detalhes para a determinação de Nd em vidros.

Spitsyn e Shvared,<sup>[943]</sup> considerando que arsenazo-III era usado para a determinação de muitos elementos, e que haviam resultados contraditórios quanto ao reagente mesmo e seus complexos com os metais e, especialmente, com as TR, estudaram a dissociação do arsenazo-III e suas reações com os lantanídeos. Concluíram afirmando que existia outra faixa na qual ocorre a formação de complexos com as TR, em pH 6,4-8,0. Os espectros de absorção nesta faixa de pH é caracterizado por dois máximos em 606 e 654nm. Desenvolveram em seguida um método espectrofotométrico para a determinação de cério em suas misturas com outras TR, o qual se baseia no rompimento do complexo Ce-arsenazo-III por água oxigenada.

As constantes de formação dos complexos de TR com o reagente 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) foram determinadas por Ohyoshi.<sup>[944]</sup> O método se baseia na estimativa indireta dos complexos protonados e dos normais, medindo-se a absorbância no pico para o ligante, o qual decresce com o aumento da concentração do metal em pH constante. Foram feitos experimentos em vários pH's. Tanto os complexos normais como os protonados se formam no intervalo de pH 5-6. Os log das constantes de formação dos complexos protonados variaram de 3,78 a 4,39 (Ce a Lu) e de 9,61 a 10,70 para os compostos não protonados (Ce a Lu).

Lépine e colaboradores<sup>[945]</sup> usaram a espectroscopia ultravioleta com sucesso para a determinação de gadolínio em  $Gd(NO_3)_3$ , explorando o modo derivativo da primeira ordem para contornar a interferência espectral na região de interesse (270-280nm) devido ao íon nitrato. O método pode ser usado para o controle de gadolínio nos sistemas de emergência dos reatores nucleares CANDU-PWH (Canadá deuterium uranium-pressurized heavy water).

Um método cinético-espectrofotométrico para a determinação de neodímio foi apresentado por Milovanovic e Vucic.<sup>[946]</sup> O método baseia-se no efeito inibidor do Nd na oxidação catalítica de acetonitrilapirocatecol violeta por peróxido de hidrogênio. A velocidade da reação foi seguida espectrofotometricamente em 490nm. O método permite determinar Nd em concentrações de 0,14-1,4 nanograma/ml com desvio padrão relativo de 4%. O efeito de La e Ce na reação inibida pelo Nd, intensificando o citado efeito, foi usado para a determinação em misturas com Nd. Misturas binárias e ternárias de Nd, La e Ce foram analisadas com desvio padrão relativo de até 6,1%.

A determinação espectrofotométrica direta de Nd e Er em misturas de TR com ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfônico e cloreto de cetilpiridínio foi estudada por Zhou e Wang.<sup>[947]</sup> Neodímio e érbio formam complexos ternários com os dois reagentes, mas o método fotométrico baseado neste fato não tem sensibilidade suficiente e está sujeito à interferência do cério. Contudo, os autores usando o espectro na terceira derivada, eliminaram a interferência do cério e conseguiram aumentar a sensibilidade do método.

Zhou e Li<sup>[948]</sup> descrevem a formação de complexos do ácido kojic com as TR em solução fracamente alcalina. As absorbâncias características de Nd, Ho e Er podem aumentar de fatores 4,3 - 11,0 e 6,4, respectivamente, comparados com aqueles dos cloretos. Os autores usaram os espectros na terceira derivada para eliminar a interferência de Ce, La e Y, aumentando a sensibilidade de fatores 6 a 9. Aplicaram o método em soluções sintéticas contendo La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er e Y.

Os métodos espectrofotométricos são largamente usados para a determinação das TR. Dos reagentes cromogênicos, os 2,7-bis-azo-derivados do ácido cromotrópico são extensivamente usados.<sup>[1051,1052]</sup> Quase todos os bem conhecidos reagentes deste tipo dão complexos coloridos com todas as TR, mas, pequenas diferenças, observadas em alguns casos, podem permitir um elemento ser determinado na presença de outros. O reagente 2,7-bis-azo derivado do ácido cromotrópico, i. e., o carboxinitrato, foi sugerido há tempos para a determinação das TR, de Sr, de Ba e de sulfato.<sup>[1053,1054]</sup> Há diferenças notáveis entre os complexos com as TR do Grupo do Cério e do Grupo do Ítrio. As seguintes TR dão complexos coloridos com o reagente.

Elemento	pH Ótimo	Composição R:Ligante
La	2 - 3,5	1:2
Ce	1,8 - 3,1	-
Pr	2,2 - 3,5	1:2
Nd	2,2 - 3,5	-
Sm	2,7 - 4,2	1:2
Eu	3 - 4,5	1:2,4
Gd	3,5 - 4,8	-
Tb	4,0 - 4,4	-

Obs.: Dy, Ho, Er, Yb e Y não dão reação

A absorvância atinge um valor constante em 30 minutos para Ce, La, Pr e Nd; para Y, Yb, Er, Ho e Dy não se observa cor mesmo após 24 horas. Assim, há a possibilidade de se determinar o Grupo do Ce na presença do Grupo do Y. A possibilidade de se analisar um grupo na presença do outro foi verificada por Savvin e colaboradores,<sup>[1050]</sup> para o par La/Yb a pH 2,0 e 3,0, nos quais o máximo de cor se dá para o La, enquanto a absorvância do Yb é praticamente a mesma do próprio reagente. Contudo, em 730nm, a absorvância das soluções contendo ambos Yb e La é maior do que aquela para La puro. Este efeito é mais pronunciado a pH 3 do que em pH 2. Por exemplo, na razão Yb:La = 2:1 o aumento na absorvância corresponde a 50% em pH 3 e só 8-10% em pH 2. A absorvância em 730nm aumenta com o aumento da concentração de Yb até a razão Yb:La = 2:1. As curvas de calibração em pH 3 na presença e ausência de Yb tem inclinações diferentes. Em pH 2 essas curvas quase coincidem uma com a outra, e permitem, a determinação do La na presença de Yb. Assim, um excesso de 25 vezes Yb não interfere na determinação de 10µg de La quando se usa água ou solução do reagente como referência; excesso de 40 vezes pode ser usado se o reagente e Yb são usados como branco. É permitido maior concentração de Yb se o pH é abaixado, embora este artifício diminua a sensibilidade na determinação do La.

Thomaskutty e Agrawal<sup>[1055]</sup> descreveram um método simples, sensível e seletivo para a extração e determinação espectrofotométrica de La, Pr, Nd e Sm. As TR são extraídas em clorofórmio e ácido N-fenilbenzoiildroxâmico (PBHA) a pH 9-10. A absorvidade molar cresce de 65000 a 93000 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> com o aumento do número atômico das TR. Os autores discutem as constantes de estabilidade dos complexos, fatores de separação e pH 50.

Os ácidos hidroxâmicos são reagentes analíticos versáteis usados na determinação de vários íons metálicos.<sup>[1056-1062]</sup> Vários deles têm sido usados em determinações gravimétricas e amperométricas das terras-raras.<sup>[1063-1067]</sup> Entre eles, o ácido PBHA é considerado o reagente pai, tendo muita aplicação para a determinação de íons metálicos.<sup>[1060-1062]</sup> Complexos das TR em solução e compostos sólidos com este ácido são descritos.<sup>[1064,1068,1069]</sup> Um dos primeiros compostos descritos para esse ácido e TR foi com Ce-IV, que forma um complexo marrom avermelhado, extraível em clorofórmio.<sup>[1070]</sup>

Os autores<sup>[1055]</sup> descreveram um processo para a separação via extração com solventes e deter-

minação espectrofotométrica de La, Pr, Nd e Sm com PBHA e alaranjado de xilenol. Mostraram que as TR formam complexos violeta esverdeados com o par de complexantes, cuja absorção máxima está em 600nm. Todas as TR são extraídas quantitativamente em pH 9,0-10,0, sendo os pH recomendados: 9,2 (La), 9,6 (Pr), 9,8 (Nd) e 10,0 (Sm). Os autores prevêem a possibilidade de separação de TR adjacentes. Os fatores de separação foram calculados pelos coeficientes de distribuição dos metais em pH 9,0. Os log das constantes para os complexos em misturas TR/PBHA/XO (XO alaranjado de xilenol) são: -17,92 (La), -18,08 (Pr), -17,42 (Nd) e -17,37 (Sm). Os fatores de separação calculados são: La/Pr 1,21, Pr/Nd 1,19, Nd/Sm 1,03. Encontraram também que as TR podem ser separadas de vários metais, entre eles Th, U-VI, Zr, Hf, Sc e Y. A interferência do Y pode ser removida mascarando-se com NaF.

### 10.13.3 - Métodos Espectroquímicos

A determinação espectrográfica das TR individuais em concentrados pela combinação de vários métodos de separação foi largamente explorada há muito tempo.<sup>[785,949-951]</sup>

De um modo geral, a espectrografia é um método muito conveniente à determinação direta de traços de TR em matrizes de TR puras, à determinação de traços de TR em diversas substâncias após a separação preliminar via carregador ou troca iônica e à análise quantitativa de macroquantidades de minerais e vários outros materiais.

Os espectros das TR são dos mais complexos encontrados em análises espectroquímicas. Um espectrograma de todas as TR numa dispersão de 2,5A°/mm mostra uma média de 3 linhas para cada 0,1mm no intervalo de 4200 a 6000A°.<sup>[952]</sup> Uma vez que 0,1mm é o limite aproximado da resolução da linha, pode-se prever as dificuldades neste tipo de análise. Contudo, deve-se observar que muitas linhas são de fraca intensidade e o analista escolhe as linhas mais intensas e convenientes para cada uma das TR.

Para a determinação de quantidades menores de TR como impurezas em TR individuais, a técnica do arco de corrente direta tem sido usada com muito sucesso.<sup>[953-958]</sup> A escolha das linhas mais persistentes do espectro é de fundamental importância e o leitor pode se guiar pela referência.<sup>[959]</sup> Para a análise usa-se geralmente o óxido das TR, o qual é misturado com grafita e queimado nos eletrodos.

Para a determinação do constituinte maior numa mistura de TR por espectrografia, é conveniente o uso de um padrão interno, especialmente uma das TR que podem ser obtidas em estado de elevada pureza ou que possa ser analisada por outro processo seguro. Neste caso estão o cério e o lantânio que poderão ser usados como padrão interno.<sup>[960]</sup> O lantânio é recomendado porque apresenta um espectro relativamente simples e pode ser obtido em elevada pureza. Lantânio em alta concentração (padrão) pode ser determinado por meio de fluorescência de raios-X. O írio também é muito usado como padrão interno.<sup>[952]</sup>

O método espectrográfico para misturas de composição aproximadamente constante apresenta uma exatidão de 2 a 3% para média de 5 determinações. Para misturas mais complexas e variáveis, os erros estão entre 5 e 20%.

A determinação de TR como impurezas em outros materiais pode ser feita espectrograficamente após a separação, usando-se uma das técnicas de precipitação com Y ou La como carregador, uma vez que os espectros destes dois elementos são simples. No caso de pequenas amostras ou em determinadas circunstâncias, a técnica de excitação por centelha é bastante recomendada.

O Laboratório de Espectrografia do IPEN conta com equipamento, pessoal habilitado e técnicas para a determinação de TR em vários materiais, em nível de traços ou em macroconcentrações, com análises diretas ou usando métodos de pré-concentrações<sup>[723,729-732,734]</sup>

#### Determinação por Fluorescência de Raios-X

Os métodos por fluorescência de raios-X tem sido muito úteis para o reconhecimento das TR e sua análise semiquantitativa e mesmo quantitativa. Especialmente o ítrio é de fácil determinação por fluorescência de raios-X. As outras TR apresentam alguns problemas de interferências mútuas, os quais poderão ser contornados com o uso de um padrão interno. Com o advento de uma moderna linha de instrumentos, com automação e computadorização, a técnica de fluorescência de raios-X fez enorme progresso e constitui um método muito bom para os pesquisadores que trabalham com TR.

Não cabe aqui fazer uma revisão completa dessa técnica aplicada à identificação e determinação de TR, mas apenas indicar alguns trabalhos mais recentes.

Um procedimento para a determinação de Eu-III em vários óxidos dopados com európio foi feito por fluorescência de raios-X.<sup>[960]</sup> Európio é usado em muitos materiais avançados, por exemplo, em sondas de íons, os quais requerem uma análise segura do teor de Eu.

Leenapupan e Kewsuwan<sup>[961]</sup> fizeram a determinação de La, Pr e Nd em soluções por fluorescência de raios-X usando a técnica da adição da solução em papel filtro. Uma das vantagens da técnica de fluorescência de raios-X é a possibilidade de detecção simultânea de vários elementos. Os autores determinaram simultaneamente La, Pr e Nd, depositando as soluções sobre papel de filtro. Estas soluções são procedentes do processamento da monazita numa planta piloto e foram preparadas por extração com solventes. As amostras (0,2ml) foram pipetadas em papel Whatman 41, de 5,5cm diâmetro, as massas das TR foram 0,34 - 0,50 e 0,67mg/cm<sup>2</sup>. Os discos de papel de filtro são secados ao ar. Com essa técnica conseguiram detectar 0,0052 (La), 0,0092 (Pr) e 0,0253 (Nd) mg/cm<sup>2</sup>.

Chandola e Khanna<sup>[962]</sup> apresentaram um método para a análise de óxido de túlio de elevada pureza, por fluorescência de raios-X. Usaram a técnica do comprimento de onda dispersivo para a determinação de elementos vizinhos do túlio. Túlio foi preparado por troca iônica e pode conter Dy, Ho, Er, Lu e Y como impurezas. Esse óxido era destinado ao bombardeio com nêutrons para a produção de túlio-170 (alvo é túlio-169), usado para a produção de fontes de radiografia. Para a determinação das outras TR como impurezas os autores usaram o oxalato de túlio. Os limites de detecção para Ho, Lu e Y são 0,002% (Dy), 0,005% (Er) e 0,01% (Yb).

Kuada e Matsuda<sup>[740]</sup> também apresentaram um procedimento para a determinação de TR por

fluorescência de raios-X usando a técnica do papel filtro como suporte para as soluções dos lantanídeos.

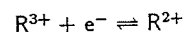
Labrecque e colaboradores<sup>[1075]</sup> estudaram a determinação simultânea dos lantanídeos por espectrometria de fluorescência de raios-X baseada na radiação K.

Bhagavathy e colaboradores<sup>[1071]</sup> apresentaram um método para a determinação de traços de TR usando espectrometria fluorescente de raios-X de energia dispersiva (EDXRF) após a pré-concentração de seus complexos com oxina sobre carvão ativado. Estudaram parâmetros como pH, quantidade de carvão e de oxina, tempo de agitação e volume da fase aquosa.

A determinação das TR individuais é um problema desafiador em química analítica quantitativa. A maioria dos métodos clássicos já foi superada por técnicas físicas, incluindo-se a espectroscopia para a quantificação dos lantanídeos individuais. Espectrometria por absorção atômica, emissão de chama, de arco e, mais recentemente, a espectrometria de plasma (ICP-AES) vêm sendo usadas para a determinação simultânea de TR em baixas concentrações. Contudo, com exceção da espectrometria de plasma, ou outros métodos citados não são satisfatórios.<sup>[1072]</sup> Para concentrações maiores que 1mg/g, a fluorescência de raios-X provavelmente ainda é considerada a técnica mais versátil. Procedimentos de pré-concentração<sup>[1073,1074]</sup> são geralmente usados em associação com os métodos de fluorescência de raios X para melhorar a sensibilidade e também para manusear as amostras líquidas. Na pré-concentração, as TR não são adsorvidas quantitativamente de meio ácido ou alcalino em carvão, mas a adição de oxina à solução levemente alcalina permite a coleta das TR no carvão de modo quantitativo.

#### Determinação por Polarografia e Voltametria

Das TR, os elementos Sm, Eu e Yb são os mais promissores para sua determinação polarográfica, especialmente o európio. O aparecimento da onda polarográfica envolve um elétron:

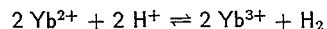


No caso do európio,<sup>[963,964]</sup> o potencial para esta reação está num valor relativamente baixo, ca. -0,67 Vx ECS (eletrodo de calomelano saturado), o que dá condições muito satisfatórias para sua determinação. Geralmente usam-se como eletrólitos suporte: cloreto de amônio, brometo de amônio e brometo de tetrametilamônio. Para cada um destes eletrólitos suporte a corrente de difusão é proporcional à concentração do íon Eu<sup>3+</sup> dentro do intervalo 1,1 a 11,8mM.<sup>[963]</sup> A presença das outras TR não têm influência prejudicial e, ao contrário, os cloretos de TR constituem o próprio eletrólito suporte. Assim, é possível determinar Eu diretamente nas outras TR em concentrações tão baixas como 0,003%. Outros metais que tenham potenciais de redução mais positivos que o Eu causam perturbações e devem ser eliminados. Zinco, que freqüentemente é usado como agente redutor nos processos de concentração e separação do európio, interfere seriamente na determinação de Eu em baixas concentrações. Ele deve ser eliminado por precipitação dupla das TR com hidróxidos, usando-se, por exemplo, um grande excesso de NH<sub>4</sub>OH.

A determinação polarográfica é menos útil à determinação de itérbio<sup>[963-965]</sup> e samário.<sup>[967]</sup> O



potencial de redução do samário está em ca. -1,4 VxECS. A corrente de difusão é fortemente influenciada pela concentração de H<sup>+</sup>, talvez por causa da reação:

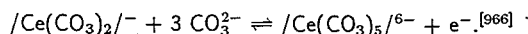


a qual aumenta a concentração do íon Yb<sup>3+</sup> no eletrodo. Outras terras, especialmente samário, interferem.

A redução do Sm se dá em potencial ainda mais elevado, ca. -1,8V. A onda polarográfica é muito pobre e sofre a influência da redução de outras TR ao estado metálico. Em resumo, apenas Sm, Eu e Yb são reduzidos polarograficamente ao estado divalente. As demais terras são reduzidas diretamente aos metais. Na prática, os resultados são confiáveis apenas para a determinação do európio.

A determinação polarográfica das TR em meio não-aquoso é um campo aberto para estudos. Por exemplo, há vários anos se conhece a possibilidade de redução das TR em acetonitrila, cujo potencial de redução é mais positivo do que em meio aquoso.<sup>[968]</sup>

O carbonato complexo de cério em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M é oxidado reversivelmente no eletrodo de mercúrio, cujo potencial da meia onda é -0,158V, para a reação



Esta reação não é afetada pela presença de tartarato em concentrações de 0,1 a 1,0M e este complexante é então usado para manter várias substâncias em solução.

Outras TR não interferem. Cobre e manganês têm potenciais de redução muito próximos do cério e interferem. Interferem também Co-II e grandes concentrações de Fe-II e o íon vanádio.

Xiaoxia et al.<sup>[969]</sup> estudaram as ondas polarográficas adsorptivas de complexos de Y, Tb, La, Sm e Gd. Exploraram a forte tendência de as TR formarem complexos com ligantes orgânicos contendo O e N e determinaram as ondas dos complexos adsorvidos no eletrodo de mercúrio. Estudaram os complexos ítrio-rodamina B, com pico em -1,50V x ECS, Tb e La com 8-hidroxiquinolina com pico em -1,60 V x ECS, TR leves (La-Gd) com N,N-di-(2-hidroxi-5-sulfenil-C-Cianfarmazan)/(DSPCE), Sm e Gd com pirocatecol violeta, cujo pico está em -0,63V x ECS e Gd com alizarina vermelha S.

Este novo tipo de determinação polarográfica vem crescendo nos últimos anos, e é uma técnica promissora e altamente sensível para as TR.

O limite de detecção de Eu em eletrólitos suportes comuns, como NH<sub>4</sub>Cl, com E 1/2 em -0,67 V x ECS, é de 10<sup>-4</sup>M. No sistema Eu-DTPA-NaCl determinou-se 2x10<sup>-6</sup>M Eu por polarografia de corrente alternada e 2x10<sup>-7</sup>M por polarografia de pulso.<sup>[970]</sup> Fez-se depois a determinação de Eu pela onda catalítica, mais sensível, usando o complexo Eu-xilenol orange, cujo pico está em -0,84V x ECA, podendo-se determinar Eu no intervalo 1x10<sup>-7</sup> a 1x10<sup>-9</sup>M. Os mesmos autores determinaram ítrio por polarografia DC, otimizando o procedimento com NH<sub>4</sub>Cl-KNO<sub>3</sub>, KI e álcool polivinílico,

no intervalo de concentração 1x10<sup>-7</sup> a 1x10<sup>-6</sup>M. O método é sensível e seletivo e, segundo os autores,<sup>[970]</sup> o Yb pode ser determinado diretamente na presença das demais TR.

O comportamento eletroquímico das TR torna sua determinação voltamétrica muito difícil. Em eletrodo de mercúrio são obtidas ondas pobremente definidas em potenciais muito negativos.<sup>[972]</sup> Vários autores<sup>[973,974]</sup> têm usado corantes orgânicos redutíveis, capazes de complexar os íons lantanídicos, para a sua determinação polarográfica. Os complexos resultantes produzem ondas discretas, as quais são separadas da onda do próprio corante livre por uma diferença de potencial que depende do Z da TR. Usando-se, por exemplo, a onda do complexo adsorptivo com o-cresolftalexon, o procedimento polarográfico dá um limite de detecção de 1 x 10<sup>-7</sup>M La.<sup>[974]</sup>

O método eletroanalítico mais sensível para a determinação de traços de TR é a voltametria anódica. Um procedimento voltamétrico indireto baseado na reação de deslocamento entre as TR e quelato ZnEDTA foi descrito por Berge e Drescher,<sup>[975]</sup> o qual permite a quantificação abaixo de 5 x 10<sup>-7</sup>M TR. O único lantânio determinado diretamente por polarografia de dissolução é o cério;<sup>[976]</sup> a voltametria de dissolução catódica em eletrodo de grafita produz um limite de detecção de 6 x 10<sup>-7</sup>M. Microquantidades de cério foram quantificadas fazendo-se depósitos de quantidade conhecida de prata no eletrodo de trabalho e usando Ce-IV como agente oxidante.<sup>[977]</sup>

Wang, Farias e Mahmoud<sup>[971]</sup> descreveram um procedimento sensível de voltametria de dissolução para a quantificação de La, Ce e Pr, baseado no acúmulo controlado do complexo TR-o-cresolftalexon no eletrodo de gota pendente. Um período de acumulação de 20 minutos associado à medida da corrente de pulso diferencial resultante do complexo adsorvido na gota de mercúrio permite a quantificação de níveis de até 1x10<sup>-10</sup>M. Para concentrações variando de 2,5x10<sup>-9</sup>M, um período de acumulação de 0,5 a 4 minutos é suficiente. O desvio padrão relativo no nível de 7x10<sup>-8</sup>M varia de 1 a 6%.

A voltametria adsorptiva é conhecida como sendo útil para muitos analitos que não podem ser acumulados eletroliticamente.<sup>[978]</sup> Com o eletrodo de gota de mercúrio pendente se conseguem resultados reprodutíveis em nível submicromolar e nanomolar, com limites de detecção tão baixos quanto 2,5x10<sup>-11</sup>M.<sup>[979]</sup> Os complexos de La, Ce e Pr com o-cresolftalexon fornecem picos adsorptivos bem diferentes daqueles do próprio corante orgânico. Portanto, os limites de detecção dessas TR podem ser melhorados em várias ordens de grandeza. Os picos dos complexos de La, Ce e Pr são bem definidos em -1,1V, separados do pico de redução do corante, que é -0,94V. Uma vez que a diferença de potencial entre os picos dos complexos e do ligante livre diminui com o aumento de Z, resulta que as TR pesadas não podem ser medidas convenientemente. Os autores conseguiram determinar La no nível de 5 a 25µg/l (ppb).

Vale observar que os limites de detecção da voltametria adsorptiva estão abaixo daqueles de outras técnicas analíticas correntemente disponíveis para a determinação de traços de TR, como ativação neutrônica, absorção atômica e espectroscopia de plasma (ICP).<sup>[980]</sup> Somente o método luminescente da sonda de íon oferece limites de detecção comparáveis.<sup>[980]</sup>

Contudo, o método da voltametria adsorptiva não permite a determinação individual das TR, pois os picos são semelhantes e, portanto, requer separação prévia, i. e., toda medida correspondente à

determinação das TR totais.

Carvalho, Atalla e Abrão<sup>[738]</sup> determinaram európio e itérbio simultaneamente em compostos de TR, diretamente na mistura destas, por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. O eletrólito suporte usado foi  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M em pH 2-3.

#### 10.13.4 - Métodos Fluorimétricos

Muitos reagentes foram propostos para a determinação espectrofotométrica das TR totais ou individuais.<sup>[982]</sup> O limite de sensibilidade das técnicas fotométricas é da ordem de  $\mu\text{g/ml}$ . Maior sensibilidade é obtida usando-se métodos fluorimétricos,<sup>[983]</sup> mas somente os complexos de Sm, Eu-III, Tb e Dy emitem suficientemente para permitir o desenvolvimento de métodos analíticos. A determinação de outros elementos das TR em concentração abaixo de  $\mu\text{g/ml}$  requer outros métodos, por exemplo, plasma (ICP), espectroscopia de absorção atômica.<sup>[984]</sup>

O uso do método de extinção (quenching) de fluorescência para a determinação de TR ainda não recebeu a devida atenção, embora dois corantes quelantes derivados da metilumbeliferona pudessem ser úteis para esta finalidade. Nesta classe de compostos estão a calceína azul e a metilcalceína azul, bem como o corante que dá origem a estes dois quelantes, i. e., a 4-etilumbeliferona.

Brittain<sup>[981]</sup> mostrou que traços de TR fazem a extinção eficientemente da fluorescência da calceína azul e propôs um método analítico muito sensível (0,01 - 0,02  $\mu\text{g/ml}$ , dependendo da TR) baseado nessa propriedade. A sensibilidade é comparável aos outros níveis de fluorescência para as poucas TR que luminescem diretamente, mas com a diferença de que com a calceína azul todas as TR podem ser determinadas.

A extinção da fluorescência da metil-calceína azul ou da 4-metilumbeliferona é menos eficiente que da calceína azul. A extinção da fluorescência pode ser feita pela presença de vários íons: Ni, Cr, Ca, Mg, Fe, Ga, Zr, Al, Mn, que portanto, interferem. No caso das TR, a extinção da fluorescência é devido à formação dos complexos entre a calceína azul e as TR.

Lyle e Za'tar<sup>[985]</sup> compararam vários complexos binários e ternários solúveis em água para a determinação espectrofluorimétrica de Tb-III. Foram examinados os seguintes complexos de térbio com:

- (1) ácido etilenodiamino-N,N'-bis-o-hidroxifenilacético
- (2) ácido o-hidroxifenilaminodiacético
- (3) EDTA e ácido sulfossalicílico
- (4) EDTA, tiron e
- (5) ácido iminodiacético e tiron.

Em cada sistema a linha característica de emissão do térbio era bastante aguda e estava ao redor de 545nm, sendo o Tb medido aí. Baseados nos espectros de emissão de 400 a 600nm, a intensidade de fluorescência em relação à variação das razões molares reagente/térbio, da sensibilidade e alguns testes de interferência incluindo as outras TR, Y, Th e U-VI, os autores concluíram que o sistema (4) é o melhor, seguido por (1), (5) e (3), nesta ordem; o sistema (2) é o menos satisfatório. No trabalho apresentam um procedimento geral para a determinação do Tb.

Guiyun e colaboradores<sup>[986]</sup> estudaram o sistema Dy-EDTA-Tiron-Surfactante em pH 11-12 para a determinação espectrofluorimétrica de disprósio. A intensidade de fluorescência foi aumentada 22 vezes pela adição de brometo de cetiltrimetilamônio. As outras TR, num excesso molar de pelo menos 100 vezes, não interferem, com exceção do térbio.

Há vários procedimentos espectrofluorimétricos descritos na literatura para a determinação de Dy. Citam-se, por exemplo, em solução aquosa, os sistemas ternários complexos do tipo Dy-complexon-agente quelante orgânico, como Dy-EDTA-tiron,<sup>[985]</sup> Dy-tiron-ácido iminodiacético<sup>[987]</sup> e Dy-EDTA-sulfossalicilato.<sup>[988]</sup> O sistema 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA)-óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO)-triton X-100 foi usado em solução aquosa para a determinação fluorimétrica de Eu e Sm<sup>[989]</sup> e para Tb-ácido iminodiacético-tiron-brometo de cetilmetilamônio.<sup>[990]</sup> Foram pesquisados os efeitos de diferentes surfactantes sobre o sistema Tb-EDTA. ácido sulfossalicílico.<sup>[991]</sup> Os autores<sup>[986]</sup> estudaram então o sistema Dy-EDTA-tiron-surfactante, usando sete tipos de surfactantes.

A melhoria da luminescência do sistema Eu-dibenzoilmetano- $\text{NH}_3$  na presença de  $\text{Tb}^{3+}$  e o efeito de solventes neste sistema, na ausência de Tb, foi estudada por Jinghe e colaboradores.<sup>[992]</sup> Procuraram conhecer as condições ótimas para a co-luminescência do sistema Eu-Tb-dibenzoilmetano- $\text{NH}_3$ . Os autores apresentam um procedimento otimizado para a determinação de traços de Eu. O limite de detecção é  $4 \times 10^{-11}\text{M}$ , o qual é duas ordens de grandeza menor do que na ausência de térbio.

Cir e Lan<sup>[993]</sup> estudaram o aumento da intensidade de fluorescência do sistema Eu-III/TTA/TOPO por La, Gd, Lu e Y em suspensão tipo coloidal. Gadolínio causou a maior intensidade de fluorescência. A fraca luminescência do sistema Eu-TTA-TOPO foi aumentada de um fator 18 em pH 5,5-6,5, com excitação em 343 e emissão em 614nm, com limite de detecção  $5 \times 10^{-12}\text{M}$ . Estabilizando-se a fluorescência com brometo de cetiltrimetilamônio, o sistema Eu-TTA-TOPO-Gd pode ser aplicado para a determinação de traços de európio em óxidos de TR, incluindo o Y. A intensidade de fluorescência do sistema Sm-TTA-TOPO também foi melhorada por La, Gd, Lu e Y. Discutiram os fatores que influenciam a intensificação da fluorescência e o mecanismo geral envolvendo a transferência intermolecular de energia do complexo intensificador para o complexo fluorescente.

Poluektov e colaboradores<sup>[994]</sup> apresentaram um método para a determinação de traços de algumas TR em óxido de ítrio, usando ortovanadato de ítrio como cristalofóforo e sua luminescência quando contendo traços de TR. Os elementos Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Tm luminescem em  $\text{YVO}_4$ .<sup>[995]</sup> O térbio não é excitado neste tipo de fósforo; Gd também não fluoresce, o que é uma desvantagem do método. A sensibilidade para as TR determinadas é de 1,5 -  $8,2 \times 10^{-5}\%$ .

A propriedade luminescente do ortovanadato de ítrio ativado por neodímio foi usada como

base para um método sugerido para a determinação de traços de Nd em  $Y_2O_3$ .<sup>[995]</sup> Anikina e colaboradores<sup>[996]</sup> prepararam fósforos baseados nos óxidos  $Y_2O_3$  e  $Eu_2O_3$  ativados por Nd de acordo com o método de Karyakin<sup>[997]</sup> Registraram o espectro do Nd neste fósforo ativado por luz ultravioleta, encontrando que a banda mais intensa está em 897nm. O cristal ativado é composto de  $YVO_4$  e  $EuVO_4$  (2:1) e a sensibilidade do método é  $2 \times 10^{-5}\%$  com desvio padrão médio de 20%.

A determinação de impurezas de TR como Y, La, Lu, Ce e Gd por métodos luminescentes provou ser relativamente simples, uma vez que os óxidos desses elementos servem como base para os fósforos cristalinos, os quais são ativados por outras TR. Karyakin e colaboradores,<sup>[998]</sup> para a determinação de Gd em óxido de európio, fizeram uma separação preliminar, dissolvendo o óxido, reduzindo o európio a Eu-II num redutor de Jones e cromatografando numa coluna de leito de teflon-DEHPA. Este suporte não retém o Eu-II e sim as TR trivalentes, particularmente o Gd. As outras TR e o Gd foram eluídos com HCl concentrado.

Poluektov e Gava<sup>[999]</sup> fizeram a determinação de traços de TR em óxido de escândio e escolheram o vanadato de escândio como base para preparar o fósforo cristalino, o qual tem intensa luminescência para európio.<sup>[1000]</sup> A luminescência máxima foi encontrada usando-se a relação  $Sc_2O_3:NH_4VO_3 = 50 : 42$ , que corresponde à razão  $Sc:V = 2:1$ . Com este método mediram quantidades traços de Nd, Sm, Eu, Dy, Er, Tm e Yb pela intensidade da luminescência das TR num fósforo preparado com vanadato de escândio. A sensibilidade do método é  $10^{-6}$  a  $10^{-4}\%$ . Na preparação do fósforo adicionam-se 3%  $NaNO_3/Sc_2O_3$  como fluxo, e calcina-se a mistura por uma hora a  $1100^\circ C$ .

Anikina e colaboradores<sup>[1001]</sup> desenvolveram um método quantitativo para a determinação luminescente de Gd, Eu e Sm em urânio metálico. A maior parte do urânio foi removida por percolação do sulfato de urânio -  $H_2SO_4$  1N - em resina catiônica forte. As TR são eluídas com HCl 4-5N. Uma alternativa é a fixação do cloreto de urânio em resina aniônica forte e determinação das TR no efluente. Estudaram ainda a extração do U-VI em 8-hidroxiquinolina 0,1M/clorofórmio a partir da fase aquosa tamponada com acetato a pH 5,5; as TR não são extraídas, ficando na fase orgânica não mais que  $1\mu g$  de U. Urânio nesta quantidade não interfere na determinação luminescente das TR. A luminescência de muitos compostos ativados por TR é caracterizada por alta intensidade, mesmo em baixos teores de TR. Fluoretos de metais alcalino-terrosos, tungstatos, vanadatos<sup>[995,1002]</sup> e vários óxidos luminescem intensamente. A luminescência das TR dura aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  segundos. Ferro, Ce e outras TR em níveis de  $5 \times 10^{-4}\%$  não interferem.

As TR eram adicionadas como sulfato à base ou substrato. A mistura era secada, moída, calcinada em cadinho de quartzo por 1 hora a  $1000-1200^\circ C$ . Depois de frias eram transferidas para celas planas, cobertas com vidro de quartzo e registrados os espectros. Os autores consideram que  $La_2O_3$ ,  $SiO_2$  contendo 10%  $Na_2SO_4$  e  $Y_2O_3$  são substratos apropriados para a determinação de Gd;  $La_2(WO_4)_3$  e  $YVO_4$  são apropriados para a determinação de Eu e Sm.

Os autores confirmaram também que a intensidade da luminescência do óxido de ítrio ativado por TR aumenta quando ele é obtido por co-precipitação dos oxalatos e calcinado a  $1000-1300^\circ C$ . As soluções contendo as TR separadas do urânio foram co-precipitadas com oxalato de ítrio, e este calcinado, registrando-se depois o espectro. Depois o óxido contendo as TR recebeu adição de 0,03g de  $NH_4VO_3$ , foi moído e transferido para cadinho de quartzo e calcinado 1 hora a  $1050^\circ C$ , e

novamente registrado o espectro. Determinou-se assim Gd, Eu e Sm, usando curvas de calibração.

Um método para a determinação simultânea de Dy, Eu, Sm e Tb por fluorimetria derivativa induzida a laser foi descrito por Jianjun e Yun'e.<sup>[1003]</sup> O método se baseia no uso de hexafluoroacetilacetona  $1 \times 10^{-4}M$  e óxido de tri-n-octilfosfina  $2 \times 10^{-4}M$  como ligante em soluções de pH 3.

Lyle e Zatar<sup>[1004]</sup> apresentaram um estudo para a determinação fluorimétrica indireta de U-VI pela medida da transferência de energia e emissão fluorescente pelo Eu-III. Este emite em 594nm. Quando o íon urânio em solução aquosa é eletronicamente excitado por irradiação perto do ultravioleta, a energia absorvida pode ser dissipada de várias maneiras por emissão radioativa direta ou indireta ou por degradação térmica não radioativa. Quanto Eu-III está presente, a energia pode ser transferida do U-VI ao Eu-III de maneira não radioativa e emitida como luz. Mostrou-se<sup>[1005]</sup> que para uma concentração fixa de urânio o grau de extinção da fluorescência do urânio produzida por irradiação é função linear de concentração do Eu-III. Tanner e Vargenas<sup>[1006]</sup> mostraram que a transferência de energia entre o íon urânio e Eu-III é sensível à variação do pH. Em ácido 0,1M não se observou transferência, mas em pH 3,87 a transferência foi de 100 vezes aquela em pH 2,84 para excitação em 347nm e emissão medida em 590nm. Assim, a natureza das espécies do U-VI é importante. Imagina-se que a transferência de energia não é do  $UO_2^{2+}$ , mas sim de qualquer tipo de espécie hidrolisada como  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ . Os autores estudaram esse sistema em função do pH, concentração do Eu e vários comprimentos de onda para excitação e emissão. No procedimento indicado pelos autores, a 0,1-0,2mg  $U^{VI}$  adicionam-se 2,5ml de Eu 0,2M, ajusta-se o pH a  $5,5 \pm 0,1$  usando-se NaOH ou  $HClO_4$  e coloca-se a volume de 10ml com água. A fluorescência é medida após 5 minutos com excitação a 290nm e medida de emissão em 594nm. Observa-se que o Eu-III, na ausência de urânio, também emite quando excitado em 392nm.

Cazotti e Abrão<sup>[725]</sup> apresentaram um procedimento para a determinação espectrofluorimétrica direta de cério e outras TR em soluções de tório. O método se presta para a determinação de Ce, Tb, Gd e Eu em soluções ácidas e em soluções de tório. Apresentaram também um procedimento analítico para a determinação espectrofluorimétrica de TR em urânio, após separação e pré-concentração em leito de alumina.<sup>[726]</sup> Determinaram assim Dy, Eu, Sm, Tm, Er e Ho, excitado em matriz de  $YVO_4$  e Tb, Pr e Gd em matriz de  $Y_2O_3$ . Dantas e Abrão<sup>[733]</sup> estudaram a determinação dos complexos de TR em meio carbonato, por espectrofluorimetria, cujos complexos são solúveis em carbonato formando espécies aniônicas. Seis TR apresentam fluorescência no meio carbonato: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Tm. Cério, que é fortemente fluorescente em meio ácido, em meio carbonato é oxidado a Ce-IV, que não fluoresce.

#### 10.14 - Determinação por Espectrometria de Emissão com Plasma e Espectrometria de Massa

Dos vários métodos para a determinação de TR em materiais geológicos, dois correntemente usados são análise instrumental por ativação neutrônica e espectrometria de emissão com plasma (ICP-AES).<sup>[1008-1010]</sup> A ativação neutrônica é particularmente útil devido a sua alta sensibilidade e, quando associada com as separações radioquímicas, esta técnica oferece alta sensibilidade e excelente precisão. Desvantagens: custo das análises e tempo de execução. Depois de irradiada a

amostra, deve-se esperar um período relativamente longo para o decaimento radioativo de várias interferências. Os métodos ICP-AES são, geralmente, mais disponíveis que a análise por ativação, que requer o uso de reator nuclear, mas estudos envolvendo TR mostram que se deve usar a técnica de separação por troca iônica para a concentração e purificação das TR a partir do material matriz. Este procedimento elimina os interferentes e permite a pré-concentração, mas, por outro lado, é demorado e requer o uso de reagentes de alta pureza. A sensibilidade é suficiente para a determinação da maioria das TR no mesmo nível, ou mesmo acima, da abundância condritica.<sup>[1009]</sup>

A emissão com plasma (ICP) - espectrometria de massa (MS) é um novo método analítico.<sup>[1010-1012]</sup> As vantagens do ICP-MS quando comparadas com o ICP-AES nas análises elementais são maior sensibilidade, simplicidade do espectro de fundo (background) e a possibilidade de se medir isótopos específicos. Os limites de detecção para muitos elementos, incluindo-se as TR, estão abaixo de nanograma.<sup>[1013]</sup>

Lichte e colaboradores<sup>[1007]</sup> desenvolveram um método para a análise de TR em materiais geológicos usando a técnica ICP-MS. As amostras são analisadas diretamente após a digestão ácida, sem separação ou pré-concentração prévia, com limites de detecção de 2 a 11ng/g e precisão de  $\pm 2,5$ , precisão e exatidão comparáveis ao ICP-AES e análise por ativação neutrônica. Os autores mostram os resultados da determinação de TR em vários materiais geológicos e os comparam com rochas padrões.

Palmieri e colaboradores<sup>[1014]</sup> fizeram a extração de traços de TR em urânio para a quantificação por ICP-MS, usando N,N'-diexilacetamida em tolueno para a extração do urânio contendo 30 elementos com 10 ou 100 $\mu$ g/l. Estes elementos foram recuperados na fase aquosa, sendo determinados depois. A associação extração líquido-líquido e ICP-MS oferece um nível de determinação de 10ng/g em urânio para a maioria dos elementos estudados.

Alguns esquemas de extração por solventes seguida da determinação de elementos traços por ICP-MS foram publicados, por exemplo, com TBP,<sup>[1015]</sup> com TQPO,<sup>[1016]</sup> com tri-(2-etilhexil)fosfato<sup>[1017-1020]</sup> e com tri(iso-octil)amina.<sup>[1021]</sup> Os autores<sup>[1014]</sup> conseguiram recuperar as TR na faixa de 90 a 100%, do La ao Yb.

Um método analítico mais recente usou cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) combinada com a reação pós-coluna e determinação espectrofotométrica para a determinação de TR em amostras industriais e geológicas.<sup>[1023]</sup> Tielrooy e colaboradores<sup>[1022]</sup> usaram um sistema de cromatografia líquida acoplada em linha a um sistema seqüencial ICP-AES para a determinação de quatorze TR em amostras de diferentes concentrações de TR no material matriz. As TR foram separadas em coluna de resina catiônica usando como eluente o ácido alfa-hidroxiisobutírico, com gradiente de concentração. O método serve para demonstrar a presença de impurezas de TR em óxidos espectrograficamente puros, para comprovar as reais interferências espectrais e para análise de TR em amostras geológicas de baixos teores. Os limites de detecção anunciados pelos autores para as TR em fosfatos naturais variaram na faixa de 0,005 a 0,4 $\mu$ g/g.

Fries e colaboradores<sup>[1024]</sup> estudaram a determinação de TR, Sc e Y em nódulos de manganês. As amostras foram decompostas por ácido em garrafas de policarbonato e os elementos analisados

e quantificados sem separação química. Os autores indicam os limites de detecção e fazem uma comparação das concentrações determinadas por análises por ativação neutrônica, espectrometria de massa e ICP-AES.

Boumans e colaboradores<sup>[1025]</sup> apresentaram extenso estudo sobre as interferências espectrais múltiplas das TR, especialmente para Ce, La, Nd, Pr, Sm e Yb.

Grossmann e colaboradores<sup>[1026]</sup> aplicaram a técnica da ICP-AES para a determinação de La, Ce, Pr e Nd em aços. Estudaram as interferências espectrais de outros elementos da liga e também dos próprios lantanídeos. A influência das outras TR nas linhas de Pr e Nd pode ser trabalhada pelas equações de correções. Os autores encontraram que, dentro do intervalo de concentrações correspondentes ao aço, pelo menos uma das linhas escolhidas para a determinação das TR era livre da interferência. Encontraram os seguintes limites de detecção: La ( $5 \times 10^{-3}$ ), Ce ( $1,5 \times 10^{-4}$ ), Pr ( $1 \times 10^{-4}$ ) e Nd ( $2,4 \times 10^{-4}$ )%.

Vaughan e Horlick<sup>[1027]</sup> apresentaram um método para a correção das análises ICP-MS. Alegando que este tipo de análise é complicado pelo problema da sobreposição espectral envolvendo os íons  $R^+$ ,  $RO^-$  e  $ROH^-$ , os autores comparam dois esquemas para a correção. Um é baseado na aproximação algébrica clássica (eliminação Gauss) e o outro é baseado nos componentes principais da análise, também chamado fator análise. No trabalho estão pormenores para o uso dos dois esquemas, os quais os autores clamam que são eficientes.

Reinó e Lordello<sup>[1028]</sup> apresentaram um método ICP-AES para a determinação de Sm, Eu, La, Gd, Dy, Pr, Ho, Nd, Tb e Y em óxidos de lantânio, samário e gadolínio puros. As amostras são dissolvidas com ácido clorídrico e as soluções ajustadas para se ter uma concentração de TR de 1mg/ml. O limite de determinação é 0,01% para quase todas as TR, e 0,05 a 0,1% para algumas TR nas matrizes de Sm e Gd. Com este procedimento é possível analisar impurezas de lantanídeos nos óxidos de Sm, Gd e La de purezas 99,6, 99,8 e 99,9%, respectivamente.

Figueiredo<sup>[1029]</sup> fez o uso da técnica de cromatografia no sistema HF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a separação e pré-concentração das TR e sua determinação por espectroscopia de emissão com plasma em águas do Morro do Ferro, MG, Brasil.

Um procedimento para a determinação de ítrio em ligas de níquel, por ICP-AES, foi apresentado por Vozzella e Condit.<sup>[1049]</sup> A liga é dissolvida com ácidos em forno de microonda, usando-se HF. Por meio de cuidadoso controle do HF na dissolução pode-se determinar Y na ordem de 10ppm.

## 10.15 - Análises por Absorção Atômica

A determinação dos elementos das TR por espectrometria de absorção atômica, quer em chama quer em forno de grafita, é um importante método analítico, de elevada sensibilidade. Mais recentemente, Gupta<sup>[1030]</sup> fez a determinação de lantanídeos, Y e Sc em rochas silicatos por atomização eletrotérmica em grafita e tântalo. O método constitui na separação das TR por troca iônica e termina com a determinação por atomização eletrotérmica, com amostrador automático. O autor considera que este método é mais rápido do que o método anterior baseado na co-precipitação das

TR com oxalato de cálcio e hidróxido férrico, seguido de injeção de solução no forno. A determinação é 10 a 40 vezes mais sensível para La, Ce, Pr, Gd, Tb e Lu usando um forno de grafita recoberto com uma folha de tântalo, em lugar do forno protegido piroliticamente. No trabalho estão detalhes para a determinação de TR em amostras padrões de referência.

Ainda Gupta<sup>[1031]</sup> descreveu um procedimento para a determinação de cério em rochas silicatadas, usando o forno de grafita protegido por uma folha de tântalo. A pré-concentração é feita com co-precipitação com oxalato de cálcio ou hidróxidos. Este método também foi aplicado à determinação em 19 padrões geológicos internacionais de referência.

Um procedimento para a determinação de Sc, Y, Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm e Yb em várias rochas por espectrometria de absorção atômica com chama foi apresentado por Gupta.<sup>[1032]</sup> As TR foram separadas numa coluna de Dowex 50W-X8 em meio HCl 6M para remover Fe, depois com água, para a retenção das TR. Alternativamente, fez a separação das TR por co-precipitação dupla de oxalato de cálcio e co-precipitação com óxido férrico hidroso. A determinação é feita em solução HClO<sub>4</sub>-etanol tamponado com 1% de La, injetada na chama óxido nitroso-acetileno.

Um procedimento para a determinação de Pr, Nd, Sm, Eu, Y, Gd, Dy, Er, Ho, Tm e Yb por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita foi apresentado por Modenesi e Abrão.<sup>[736]</sup> Essas TR foram analisadas em Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Os mesmos autores<sup>[737]</sup> fizeram a determinação de Gd, Sm, Eu e Dy em compostos de urânio, com absorção atômica em forno de grafita, após separação e pré-concentração por cromatografia em alumina-HF.

#### 10.16 - Determinação por Ativação Neutrônica

A análise por ativação neutrônica é já bastante conhecida e muito usada para a determinação de TR em várias matrizes. Há na literatura um número bem grande de publicações sobre o tema. Não se pretende aqui cobri-lo totalmente, apenas citar alguns trabalhos como orientação.

Okada<sup>[1033]</sup> faz a determinação rápida de Y em soluções aquosas contendo Dy e também em amostras minerais por radioativação neutrônica. A amostra foi irradiada em fluxo de  $3 \times 10^{-11}$  n/cm<sup>2</sup>/s e o espectro de energia gama do ítrio-89m é registrado, usando-se um recipiente de cádmio para reduzir a interferência de disprósio-165m.

A determinação de La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm e Lu por ativação neutrônica em materiais geológicos foi apresentada por Bishop e Hughes.<sup>[1034]</sup> Os autores fizeram a abertura da amostra mineral por fusão oxidativa alcalina, NaOH/Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para dissolver rapidamente as amostras irradiadas, seguida de lixiviação com água e separação dos hidróxidos insolúveis como um grupo. Após dissolução com HCl, as TR são separadas como um grupo usando resina catiônica e ácidos minerais como eluentes.

Katoh e Shigematsu<sup>[1035]</sup> fizeram a determinação simultânea de Sm, Eu, Tb e Yb por subestequiometria e análise por ativação neutrônica. Fizeram a separação usando os complexos com DTPA e extraindo a parte não complexada com o uso do HTTA.

A determinação de TR individuais em monazitas foi feita por ativação neutrônica.<sup>[1036]</sup> Os autores analisaram vários tipos de monazitas da Índia, Malásia e Tailândia, determinando os teores de TR individuais, exceto túlio. Devido às pequenas quantidades de TR pesadas, comparadas com as leves na monazita, do Ho em diante foram determinadas após a separação das frações leves e pesadas nas amostras de monazita irradiada. Os resultados indicaram significantes variações do Eu ao Lu entre as diversas amostras de monazita. Os padrões condríticos normalizados para as diversas distribuições de TR de todas as amostras mostram uma proeminente anomalia negativa para o Eu com diferentes inclinações para as TR pesadas no final da série.

Hwang e colaboradores<sup>[1037]</sup> descreveram um procedimento de separação para as TR usando cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) para a análise da monazita. Embora esses autores tenham indicado a separação de todas as TR por HPLC, os seus resultados para monazita vão só até o disprósio. Chen e colaboradores<sup>[1038]</sup> determinaram U, Th, La e Eu em monazitas por análise neutrônica usando nêutrons epitérmicos. Lister<sup>[1039]</sup> mostrou valores atualizados para os óxidos de TR, Th e U em monazita usada como referência (amostra IGS-36). Contudo, não indicou os resultados das TR individuais porque apenas alguns laboratórios (programa interlaboratorial) deram os resultados. Apenas um dos laboratórios indicou os resultados individuais, mas, mesmo assim, apenas para La, Ce, Nd, Eu, Tb, Dy, Yb e Lu, usando a análise por ativação neutrônica.

Assim, Parthasarathy e colaboradores<sup>[1036]</sup> apresentaram os resultados da determinação de TR em pequenas quantidades de amostras (10mg) por radioativação neutrônica. Fizeram a separação das TR na amostra de monazita irradiada após solubilização, usando Dowex 1 e HNO<sub>3</sub> 7M 2,5% em metanol, separando o grupo do Y e pesadas com HNO<sub>3</sub> 1M 10% em metanol e as TR leves ficando na resina (até o Gd).

Moraes e colaboradores<sup>[777]</sup> fizeram uma revisão das técnicas analíticas para a determinação de TR em materiais geológicos, comparando os métodos de análise por ativação neutrônica instrumental, espectroscópica de emissão por plasma e diluição isotópica por espectrometria de massa. Apresentam as vantagens e desvantagens das diferentes técnicas. Os autores enfatizam a técnica de diluição isotópica por espectrometria de massa.

O IPEN, São Paulo, conta com um grupo muito ativo em análise por radioativação neutrônica para as TR. Vários trabalhos e colaborações estão disponíveis. Saiki<sup>[769]</sup> desenvolveu um método para a separação de elementos que interferem na radioativação neutrônica para a determinação de TR em materiais geológicos. Figueiredo<sup>[770]</sup> apresentou um método no qual faz uso de detectores de fótons de baixa energia para a determinação neutrônica de TR em rochas.

#### 10.17 - Subestequiometria e Análise por Injeção de Fluxo (FIA)

A determinação de európio e térbio por subestequiometria baseada na distribuição dependente da concentração foi feita por Katoh e Shigematsu.<sup>[1040]</sup>

Al-Sowdani e Townshend<sup>[1041]</sup> apresentaram um método para a determinação de Ce-III por injeção de fluxo (FIA) num sistema carregador contendo HCl, HClO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e monitorou sua fluorescência natural. Cério-IV foi determinado de modo semelhante, incorporando-se uma minicoluna redutora

com zinco metálico. Repartindo-se o fluxo injetado pode-se determinar Ce-III e Ce-IV, simultaneamente.

#### 10.18 - Determinação de TR por Cromatografia Líquida

Um método para a determinação de TR em ácido fosfórico produzido pela industrialização de fertilizantes fosfatados foi apresentado por Tielrooy e colaboradores.<sup>[1023]</sup> O método é baseado na cromatografia das TR por HPLC e reação colorida pós-coluna. Os autores conseguiram uma análise em 20 minutos no seguinte esquema:

- . separação das TR do cálcio com pirrolidinaditioçarbamato,
- . percolação numa coluna SepPak C 18 e dessorção com ácido perclórico;
- . separação das TR num trocador catiônico e
- . eluição por gradiente com ácido alfa-hidroxiisobutírico.

A revelação pós coluna foi feita com complexação das TR com 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR). Os autores apresentam pormenores da técnica e os resultados.

Mazzucotelli e colaboradores<sup>[1042]</sup> fizeram a determinação de traços de TR em rocha e minerais por HPLC. As TR são inicialmente separadas dos minerais via troca iônica convencional, e depois eluídas numa coluna de aço inox empacotada com sílica microparticulada e ligada com grupos catiônicos. Conseguiram uma separação completa das TR individuais e fizeram a revelação pós coluna com 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR).

Morales e colaboradores<sup>[1043]</sup> descreveram o estabelecimento de um método para a separação de quelatos neutros de 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona com metais de transição, actinídeos e terras-raras. O uso de cromatografia de fase reversa (cromatografia de extração) em vez de resinas iônicas é uma alternativa para a separação dos actinídeos. As altas absorvidades molares dos beta-dicetonatos em ultravioleta permitem sua detecção em nível de nanogramas. Assim, vê-se que existe um alto potencial para a separação por extração com solventes, pré-concentração e determinação de traços de actinídeos, terras-raras e outros metais.

Cassidy, Elchuck e Joel<sup>[1044]</sup> apresentaram um estudo sobre as condições experimentais para a separação de íons metálicos por técnicas de troca dinâmica, usando a técnica de cromatografia de interação de íons, na qual a separação dos cátions se faz na presença de ânions hidrófobos, como o n-octanossulfonato, ao qual é adicionado à fase aquosa móvel. A sorção deste íon cria uma superfície carregada, a qual pode então ser usada para a troca de cátions inorgânicos. Essas superfícies carregadas são semelhantes em alguns aspectos aos trocadores iônicos convencionais de fase ligada, mas a capacidade e, portanto, a seletividade dos sistemas dinâmicos de troca iônica podem ser variados num grande intervalo. Interações hidrofóbicas entre complexos metálicos e fase reversa pode também ser usada para influenciar a seletividade de separação e em alguns exemplos pode ser o único mecanismo de separação. Um sistema de troca dinâmica pode produzir eficiência

de colunas (valores de HETP) de 0,01 a 0,03cm, reprodutividade e exatidão de 1% e limites de detecção na faixa de 0,1 a 1ng de cátion.

Os autores prepararam colunas com sílica  $C_{18}$  de fase ligada e estireno-divinilbenzeno em fase reversa. Como solução a ser percolada pode-se usar octanossulfonato 0,01M e alfaidroxiiisobutirato 0,2M em pH 3,8. Neste caso o sulfonato é o agente modificador. Dois tipos podem ser preparados: coluna com superfície estabelecida dinamicamente (adição do modificador no eluente) ou colunas permanentes (o modificador não está no eluente, mas foi colocado previamente no suporte). O sistema dinâmico é mais simples de preparar e praticamente não há perda da capacidade de troca iônica.

Cassidy<sup>[1045]</sup> também aplicou a técnica de cromatografia HPLC para a determinação de TR em rochas. O grupo das TR foi primeiro separado numa coluna de resina catiônica usando-se ácido oxálico e ácido nítrico e depois as TR separadas individualmente por troca iônica dinâmica HPLC numa coluna de fase reversa. Seguiu a evolução do cromatograma na região visível (658nm) após revelação pós-coluna com arsenazo-III. Para a revelação das TR, feita pós-coluna, usou arsenazo-III em ácido acético. A solução de TR obtida dos minerais a serem analisados era evaporada até secura e dissolvida com  $HNO_3$  2M contendo ácido oxálico 0,5M. A solução resultante era percolada na resina catiônica, o ferro eluído com  $HNO_3$  2M/ácido oxálico 0,5M. Os demais cátions são eluídos depois com  $HNO_3$  2M. As TR foram eluídas  $HNO_3$  6M e depois com  $HNO_3$  8M, evaporadas e retomadas em ácido diluído antes da injeção no sistema HPLC. Fez-se a eluição com ácido alfaidroxiiisobutírico (HIBA) 0,05M a 0,5M, pH 3,8, usando gradiente de eluição. A massa de TR no cromatógrafo variou de 1,8ng (Lu) a 183ng (Ce). A sensibilidade mais pobre é para Lu. A ordem de saída no cromatógrafo é Lu a La. Os picos de eluição têm boa resolução.

#### 10.19 - Determinação de Oxigênio Ativo

O "oxigênio ativo" é definido como o oxigênio em excesso com relação aos sesquióxidos das terras-raras, especialmente nos casos de Ce, Pr e Tb. O teor de excesso de oxigênio é deduzido daquele da massa do óxido determinada experimentalmente para se ter o óxido normal,  $R_2O_3$ . A determinação do oxigênio ativo é feita dissolvendo-se o óxido com ácido na presença de iodeto de potássio. O iodo livre é determinado usando-se amido como indicador. A oxidação de iodeto a iodo indica a presença de um óxido superior, no caso de Ce, Pr e Tb. Procedimentos para essa determinação estão nas referências.<sup>[773 e 1048]</sup>

#### 10.20 - Separação de Algumas TR Individuais

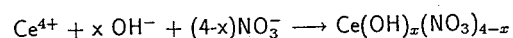
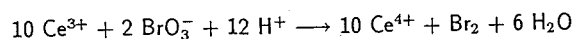
##### Cério

A oxidação de Ce-III a Ce-IV com cloro (hipoclorito) produz inicialmente um cloreto básico que passa depois a  $Ce(OH)_4$  contendo algum cloreto co-precipitado. Cério-IV precipita como hidróxido a pH 2,0 e os hidróxidos das outras TR são precipitados a pH 6-7, mas os cloretos básicos das TR já são parcialmente precipitados a pH 5, portanto, juntos com o próprio cério.

A oxidação do cério com persulfato de amônio na presença das outras TR, e depois ajustando a solução para fracamente ácida, precipita o cério, porém este processo é caro e só usado analiticamente.

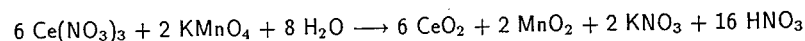
O antigo processo de precipitação do nitrato-sulfato básico de Ce-IV leva a um produto puro, mas não é quantitativo. A solução concentrada de nitratos de TR contendo Ce-IV é adicionada rapidamente numa solução de ácido sulfúrico 50g/l, ocorrendo a hidrólise parcial, com a precipitação do nitrato básico de cério, sulfato de cério e sulfato básico, insolúveis no ácido sulfúrico. A precipitação se dá em temperatura acima de 60°C.

O método da oxidação de cério com bromato, embora tido como caro, é considerado o melhor método para a oxidação. Esta se faz em solução quase neutra:



A precipitação é lenta, mas seletiva. Esse processo não serve para remover traços de cério e só é empregado para soluções contendo 30 a 45% de CeO<sub>2</sub>.

A oxidação do cério com KMnO<sub>4</sub>, um processo antigo e quase não mais usado, é eficiente até na remoção de traços de cério das outras TR. Tem ainda o inconveniente de impurificar os precipitados com MnO<sub>2</sub>, que deve ser retirado depois. A oxidação pode ser feita em meio clorídrico ou nítrico, em soluções neutras:



sendo que o excesso de ácido pode ser removido com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O processo é feito a quente, conseguindo-se na primeira precipitação CeO<sub>2</sub> 98% e com repetição do processo consegue-se CeO<sub>2</sub> 99,8% puro. Uma precipitação com ácido oxálico elimina o manganês no final do processo.

Hoh e colaboradores,<sup>[895]</sup> mais recentemente, fizeram um estudo da associação de processo eletroquímico com a extração com solventes ou reversão da FO de espécies que exibem mais de um estado de oxidação. Os autores fizeram a reversão do Ce-IV extraído numa fase orgânica 30% TBP-70% diclorometano, pela troca de valência com um processo eletrolítico. A oxidação do cério foi feita eletroliticamente, com anodo cilíndrico de titânio platinado e o catodo de Pt, isolado do anodo por um diafragma cerâmico para evitar que o Ce-IV migrasse por difusão ao catodo onde seria novamente reduzido. A fase aquosa tem Ce-IV em meio 1 a 10M nitrato. A distribuição máxima de cério se dá em HNO<sub>3</sub> 5M e também a taxa (%) de extração aumenta com o aumento da acidez da fase aquosa. Acima de HNO<sub>3</sub> 5M TBP começa extrair o ácido significativamente e, portanto, o coeficiente de distribuição e a taxa de extração do Ce-IV diminuem.

Vickery<sup>[887]</sup> examinou os vários métodos de precipitação do cério, mostrando que a pureza do precipitado depende do pH da solução, e concluiu que, dos métodos clássicos, o mais eficiente é o nitrato/bromato para a separação do cério em mistura das TR. O processo nitrato

básico/bromato ou nitrato/sulfato produz o óxido de cério da mais alta pureza numa única precipitação; já o processo do hipoclorito de sódio requer várias precipitações para a obtenção de CeO<sub>2</sub> puro. O autor examinou criticamente os seguintes procedimentos para a separação do cério: nitrato básico, nitrato básico/sulfato, permanganato/hidrólise, nitrato básico/bromato, persulfato/hidrólise, hipoclorito/hidrólise. Partindo de uma solução contendo (%) CeO<sub>2</sub> 39,2 - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25) - Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (5) e Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), determinou a pureza do CeO<sub>2</sub> obtido numa só precipitação. No caso da oxidação com permanganato, a mistura dos óxidos é redissolvida com ácido clorídrico e o cério recuperado como oxalato. Obteve os seguintes resultados:

Método	pH	Rendimento (%)	Pureza (%)
Nitrato básico	2,65	95,2	99,8
Nitrato/Bromato	2,71	97,6	99,8
Nitrato/Sulfato	2,66	94,5	99,8
Oxidação com clorato	2,80	4,6	99,9
Persulfato	2,85	93,2	99,3
KMnO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Nitrato	4,15	97,8	99,1
KMnO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Clorato	4,10	97,7	99,0
KMnO <sub>4</sub> /Nitrato/Mármore	4,63	97,7	97,8
Hipoclorito de cálcio	5,95	97,2	97,8
Hipoclorito de sódio	6,35	96,5	98,3

No método do nitrato básico, os óxidos são dissolvidos com HNO<sub>3</sub> concentrado, evaporada a solução até consistência xaroposa, e sobre esta massa adiciona-se água (25°C) lentamente. Pode-se também adicionar a solução concentrada de TR sobre a água (25°C).

No método nitrato básico/sulfato, dissolvem-se os óxidos com HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, adicionando-se água sobre esta solução ou, fazendo-se o contrário, adicionando-se a solução sobre água.

Para a oxidação com permanganato, de um modo geral, adiciona-se a mistura KMnO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à solução de nitratos, a 50°C, lentamente.

No método persulfato/hidrólise pode-se usar carbonato de cálcio ou então acetato de amônio para remover o ácido liberado durante a oxidação do cério e a hidrólise do Ce<sup>4+</sup>.

No método hipoclorito, de preferência usar a solução dos cloratos de TR, em lugar de meio sulfato, para evitar a precipitação das terras céricas ou de sulfato de cálcio. Em meio nitrato ocorre a formação de vapores de óxido de nitrogênio, de cheiro desagradável e irritante. Pode-se usar hipoclorito de sódio ou de cálcio. O NaOCl tem 10% (massa/massa) de cloro disponível enquanto o hipoclorito de cálcio tem 37%.

No caso de uso de hipoclorito de cálcio há a vantagem de se poder fazer a adição do oxidante sólido em pequenas porções. Como o método é pouco eficiente, deve-se fazer várias precipitações para obter um produto ( $CeO_2$ ) de qualidade comparável ao obtido no método clássico nitrato/bromato, tido como o melhor para a obtenção de óxido de cério puro. Vickery conclui que o método nitrato/bromato é o mais eficiente.

Vários procedimentos são explorados para a extração seletiva de cério:

Elemento	Condições	(%) Extração	Ref.
Ce-IV	$HNO_3$ 1M-TBP	98-99	867
Ce-IV	$HNO_3$ 8-10M e $NaNO_3$ 3M-TBP	98-99	867
Ce-IV	$HNO_3$ 8M-éter dietílico	96,8	727
Ce-IV	$HNO_3$ 9M-metil-isobutil-cetona	78	641
TR	20% $LiNO_3$ -éter dietílico	0,1	691
TR	Concentrados de TR, nitratos, baixa acidez - TBP	0,1	514

Cério-IV pode ser extraído com cupferron quantitativamente, em pH 2 ou maior, agitando-se com aproximadamente igual volume de acetato de butila.

#### Lantânio

Depois do cério, é o elemento mais facilmente separado, dada a sua alta basicidade e sua baixa solubilidade nos nitratos duplos de  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$  e  $Mn^{++}$ . Lantânio é o mais básico dos lantanídeos, e comparado com os valores de solubilidades relativas, assumindo-se o Y como unidade, tem-se La 1300, Pr 80, Nd 47 e Sm 8. O pH de precipitação incidente dos hidróxidos em meio cloreto é 8,03 para La, 7,41 para Ce-III, 7,05 para Pr, 7,02 para Nd e 6,83 para Sm. Com fracionamento cuidadoso, consegue-se deixar o lantânio no filtrado dos hidróxidos.

Lantânio pode ser quantitativamente extraído de solução pH 7 com ácido cinâmico-0,1M-hexano.<sup>[424]</sup>

#### Ítrio

Ítrio pode ser separado com ácido dibutilfosfórico em éter butílico, e assim isolado do grupo do lantânio.<sup>[478]</sup> O ítrio pode ser quantitativamente removido de soluções de baixa concentração (1g/l) ajustada 1M em  $H_2SO_4$ , 2,5M em  $(NH_4)_2SO_4$  e 0,004M em ácido oxálico e 6%  $H_2O_2$ , extraíndo-se com ácido dibutilfosfórico 0,6M em éter n-butílico.<sup>[478]</sup> Por este método o grupo do Y pode ser separado do grupo do La, sendo extraídos menos de 2% de La e Ce.

#### Neodímio

Numa tentativa de extrair seletivamente o neodímio, usou-se 5,7-dicloro-8-quinolinol para extração, em pH 8,3 ou mais alto com 0,02M do agente extrator em clorofórmio. Érbio é provavelmente

outras TR são também extraídos. O complexo de Nd absorve fortemente em 520nm<sup>[250]</sup>

#### Érbio

Comportamento análogo ao Nd, sendo extraído em pH 8,3 com 5,7-dicloro-8-quinolinol, com contaminação provável de outras TR. Portanto, o método não é seletivo.<sup>[250]</sup>

#### Hólmio

É quantitativamente extraído de  $H_2SO_4$  1M e  $(NH_4)_2SO_4$  2,5M e ácido oxálico 0,004M e dibutilfosfórico em éter butílico. Elementos do grupo do La não são extraídos nestas condições.<sup>[250]</sup>



## BIBLIOGRAFIA

- [1 ] Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5523.
- [2 ] FUJIMORE, KEMKICHI, *Anais Acad. Bras. Ciências* (1981) 53 (1).
- [3 ] JOHNSON, K. and MACKENZIE, J. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 43.
- [4 ] QUIL, L. F. and CLINK, G. W., *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1433.
- [5 ] EATOUGH, N. L.; WEBB, A. W. and HALL, H. T., *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2069.
- [6 ] TRAHANOVSKY, W. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5060-5068.
- [7 ] ASPREY, L. B.; COLEMAN, J. S. and REISFELD, M. J., *Advances in Chemistry Series*, 71 (1967) 122, *Amer. Chem. Soc.*, Washington (1967).
- [8 ] JOHNSON, K. E., MACKENZIE, J. R. and SANDOE, J. N., *J. Chem. Soc. A* (1968) 2644.
- [9 ] MIKHEEV, N. B., AUÉRMAN, L. N., and RUMER, T. A., UDC 546.654 + 546.699, Translated from *Radiokhimiya*, 26 (1984) 718-719.
- [10 ] GU, M. J., GEN, Y. H., TANG, T. Y. and CHANG, J. X., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 123 (1988) 633-641.
- [11 ] VON HEVESY, G., *Die seltenen Erden von Standpunkte des Atombaues*, pp. 16-21, Verlag von Julius Springer, Berlin (1927).
- [12 ] VON HEVESY, G., *Die seltenen Erden von Standpunkte des Atombaues*, pp. 51-52, Verlag von Julius Springer, Berlin (1927).
- [13 ] JANTSCH, G. and GAWALOWSKI, H., *Z. Anal. Chem.*, 107 (1936) 389.
- [14 ] VESTERBERG, K. A., *S Venks Kem, Tid.* 29 (1917) 101.
- [15 ] VON HEVESY, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 147 (1925) 217.
- [16 ] MAYER, R. J., *Naturwissenschaften* 2 (1914) 781.
- [17 ] MOELLER, T. and KREMERS, H. E., *Chem. Rev.* 37 (1945) 97.
- [18 ] HILDEBRAND, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913) 847.
- [19 ] BRITTON, H. T. S., *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 2142.
- [20 ] BRITTON, H. T. S., *Hydrogen Ions*, 3<sup>rd</sup> Edition, Vol. II, pp. 63-5, Chapman and Hall. Ltd., London (1942).
- [21 ] MOELLER, T. and KREMERS, H. E., *J. Phys. Chem.* 48 (1944) 395.
- [22 ] BOWLES, J. A. C. and PARTRIDGE, H. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 9 (1937) 124.
- [23 ] BÖHM, C. R., *Die Darstellung der seltenen Erde, Erster Band*, Verlag von Veit and Co., Leipzig (1905) pp. 115-244.
- [24 ] BÖHM, C. R., *Die Darstellung der seltenen Erde, Erster Band*, Verlag von Veit and Co., Leipzig (1905) p. 73.
- [25 ] HOPKINS, B. S., Chapter in the Chemistry of the Less Familiar Element, Chapter 6, Stipes Publishing Co., Champaign, Illinois (1938).
- [26 ] JAMES, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 34 (1912) 757.
- [27 ] LITTLE, H. F. V., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, edited by J. N. Friend, Vol. IV, p. 322-37, Charles Griffin and Co., Ltd., London (1917).
- [28 ] LITTLE, H. F. V., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, edited by J. N. Friend, Vol. IV, p. 341, Charles Griffin and Co., Ltd., London (1917).
- [29 ] LITTLE, H. F. V., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, edited by J. N. Friend, Vol. IV, pp. 343-344, Charles Griffin and Co., Ltd., London (1917).
- [30 ] LITTLE, H. F. V., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, edited by J. N. Friend, Vol. IV, pp. 348-350, Charles Griffin and Co., Ltd., London (1917).
- [31 ] LITTLE, H. F. V., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, edited by J. N. Friend, Vol. IV, pp. 352-6, Charles Griffin and Co., Ltd., London (1917).
- [32 ] LITTLE, H. F. V., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, edited by J. N. Friend, Vol. IV, pp. 389-390, Charles Griffin and Co., Ltd., London (1917).
- [33 ] MEYER, R. J., *Handbuch der anorganischen Chemie*, edited by R. Abegg, Dritter Band, erste Abteilung, pp. 224-226. Verlag von S. Hirzel Leipzig (1906).
- [34 ] SELWOOD, P. W. with HOPKINS, B. S., *Trans. Illinois State Acad. Sci.* 22 349 (1930).
- [35 ] SPENCER, J. F., *The Metals of the Rare Earths*, pp. 34-35. Longmans. Green and Co., London (1919).
- [36 ] SPENCER, J. F., *The Metals of the Rare Earths*, pp. 48. Longmans. Green and Co., London (1919).
- [37 ] SPENCER, J. F., *The Metals of the Rare Earths*, pp. 53. Longmans. Green and Co., London (1919).
- [38 ] URBAIN, G., *Ann. Chim. Phys. (vii)* 19 (1900) 184.
- [39 ] URBAIN, G., *Traité de Chimie Minérale*, edit. by Moissan, Tome Troisième, pp. 804-805. Masson et Cie., Paris (1904).
- [40 ] VON HEVESY, G., *Die seltenen Erden von standpunkte des Atombaues*, pp. 101-105. Verlag von Julius Springer, Berlin (1927).
- [41 ] SELWOOD, P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4900.
- [42 ] DROSSBACH, G. P., *Chem. News*, 74 (1896) 274.
- [43 ] DROSSBACH, G. P., *Ber.*, 29 (1896) 2452.
- [44 ] BRAUNER, P., and PAVILICEK, F., *Proc. Chem. Soc.* 17 (1901) 63.

- [45 ] RAY, P., Z. anal. Chem. 86 (1931) 13.  
[46 ] ISMAIL, A. M. and HARWOOD, H. F., Analyst. 62 (1937) 185.  
[47 ] FOGG, H. C. and HESS, L., J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 1751.  
[48 ] HOFMANN K. and KRÜS, G., Z. anorg. Chem. 3 (1893) 407.  
[49 ] HOFMANN K. and KRÜS, G., Z. anorg. Chem. 4 (1893) 27.  
[50 ] KRÜS, G., Z. anorg. Chem. 3 (1893) 108.  
[51 ] KRÜS, G., Ann. 265 (1891) 1.  
[52 ] KRÜS, G., Z. anorg. Chem. 3 (1893) 60.  
[53 ] JEFFERSON, A. M., J. Am. Chem. Soc., 24 (1902) 504.  
[54 ] HARTWELL, B. L., J. Am. Chem. Soc., 25 (1903) 1128.  
[55 ] BERZELIUS, J. J., Pogg. Ann. (ii) 46 (1839) 648.  
[56 ] BERZELIUS, J. J., Pogg. Ann. (ii) 47 (1839) 207.  
[57 ] MOSANDER, C. G., Pogg. Ann. (ii) 60 (1843) 297.  
[58 ] MOSANDER, C. G., Phil. Mag. (iii) 23 (1843) 241.  
[59 ] BRAUNER, B., Monatsh, 3 (1882) 1.  
[60 ] BRAUNER, B., J. Chem. Soc., 41 (1882) 68.  
[61 ] BRAUNER, B., Ber., 24 (1891) 1328.  
[62 ] ESPOSITO, M., Proc. Chem. Soc., 22 (1906) 20.  
[63 ] ESPOSITO, M., Proc. Chem. Soc., 23 (1907) 64.  
[64 ] WYROUBOFF, G. and VERNEUIL, A., Compt. rend. 124 (1879) 1230.  
[65 ] WATTS, H., Quart. J. Chem. Soc., 2 (1850) 131.  
[66 ] MOSANDER, C.G., Pogg. Ann. (ii) 60 (1843) 297.  
[67 ] MOSANDER, C.G., Phil. Mag. (iii) 23 (1843) 241.  
[68 ] MOSANDER, C.G., Pogg. Anal. Chim. Phys. (ii) 11 (1844) 464.  
[69 ] BRAUNER, B., Ber 15 (1882) 110.  
[70 ] BROWNING, P. E., Chem. News, 110 (1914) 49.  
[71 ] BUNSEN, R., Annl. 86 (1853) 265.  
[72 ] DAMOUR, A. and ST. CLAIRE DEVILLE, H., Compt. redn. 59 (1864) 270.  
[73 ] DAMOUR, A. and SAINT. CLAIRE DEVILLE, H., Bull. soc. chim. (ii) 2 (1864) 339.

- [74 ] ERK, C., Z. Chem. (ii) 1 (1871) 100.  
[75 ] HARTLEY, W. N., Trans. Chem. Soc., 41 (1882) 202.  
[76 ] HAUSER, O. and WIRTH, E., Z. anal. Chem., 48 (1909) 679.  
[77 ] JOLIN, S., Bull. soc. chim. (ii) 21 (1874) 533.  
[78 ] KJERULF, T., Ann. 87 (1853) 12.  
[79 ] NEISH, A. C., J. Am. Chem. Soc. 31 (1909) 517.  
[80 ] POLLOK, J. H. and LEONARD, A. G. G., Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 11 (1908) 257.  
[81 ] POPP, O., Ann. 131 (1864) 359.  
[82 ] WITT, O. N., Chem. Ind. 19 (1896).  
[83 ] HERMANN, R., J. prakt. Chem. (i) 82 (1861) 385.  
[84 ] LANGE, L. T., J. prakt. Chem. (i) 82 (1861) 129.  
[85 ] MARIGNAC, C., Ann. chim. phys. (iii) 27 (1849) 212.  
[86 ] BUNSEN, R., Ann. 105 (1858) 40.  
[87 ] ERK, C., Jahrbser. 1870, 319.  
[88 ] MEYER, P. J. and KOSS, M., Ber. 35 (1902) 672.  
[89 ] HOPKINS, B. S. and KREMERS, H. C., Natl. Bur. Standards (U.S.), Sci. Papers (1921) 17 337.  
[90 ] JAMES, C. and PRATT, L. A., J. Am. Chem. Soc. 33 (1911) 1326.  
[91 ] BÖHM, C. R., Z. anges. Chem. 16 (1903) 1129.  
[92 ] ESPOSITO, M., Proc. Chem. Soc. 23 (1907) 64.  
[93 ] JAMES, C., J. Chem. Soc. 30 (1908) 979.  
[94 ] MENGEL, P., Z. anorg. Chem. 19 (1899) 70.  
[95 ] VON KNOBRE, G., Z. angew. Chem. 10 (1897) 717.  
[96 ] HOFMANN, K. and BURGER, O., Ber. Chem. 41 (1908) 308.  
[97 ] HOLDEN, H. C. and JAMES, C., J. Am. Chem. Soc. 36 (1914) 1418.  
[98 ] DENNIS, L. M. and KORTRIGHT, F. L., Am. Chem. J. 16 (1894) 79.  
[99 ] DENNIS, L. M. and KORTRIGHT, F. L., Z. anorg. Chem. 6 (1894) 35.  
[100 ] ANT-WUORINEN, J., Teknillinen Aikakauslehti, 21 (1931) 365.  
[101 ] MAYER, R. J. and WUORINEN, J., Z. anorg. Chem. 80 (1913) 7.  
[102 ] KREMERS, H. C., and BALKE, C. W., J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 593.

- [103] KRÜS, G. and LOOSE, A., *Z. anorg. Chem.* **3** (1893) 93.
- [104] LUO QINHUI, MENGGHANG SHEN, YT DING, XINLU BAO and ANBAN DAI, *Talanta*, **37** (1990) 357-360.
- [105] BIEDERMANN, G. and CIAVATTA, L. *Acta Chem. Scand.*, **15** (1961) 1347.
- [106] BIEDERMANN, G. and NEWMANN, *arkiv. Kemi*, **22** (1964) 303.
- [107] BURKOV, K. A., RUS'KO, E. A. and PICHUGINA, I. V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **27** (1982) 643.
- [108] BURKOV, K. A., LILICH, L. S. and NGUYEN DIN NGO, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **18** (1973) 1513.
- [109] BURKOV, K. A., RUS'KO, E. A. and PICHUGINA, I. V., *Isvest. Vyssh Ucheb Zared SSSR. Khim. Teknol.*, **26** (1983) 771.
- [110] BURKOV, K. A., LILICH, L. S. and NGUYEN DIN NGO, *ibid*, **18** (1975) 181.
- [111] NGUYEN DIN NGO and BURKOV, K. A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **19** (1974) 1249.
- [112] USHERENKO, L. N. and SKORIK, N. A., *ibid*, **17** (1972) 2918.
- [113] AMAYA, T., KAKIHANA, H. and MAEDA, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** (1973) 1720.
- [114] KRAGTEN, J. and DECNOP-WEEVER, L. G., *Talanta*, **26** (1979) 1105.
- [115] KRAGTEN, J. and DECNOP-WEEVER, L. G., *Talanta*, **27** (1980) 1047.
- [116] KRAGTEN, J. and DECNOP-WEEVER, L. G., *Talanta*, **30** (1983) 131.
- [117] KRAGTEN, J. and DECNOP-WEEVER, L. G., *Talanta*, **29** (1982) 219.
- [118] CIAVATTA, L., JULIANO, M. M. and PORTO, R., *Polyhedron*, **6** (1987) 1283.
- [119] KOSTROMINA, N. A. and BADAIEV, YU. B., *Ukr Khim. Zh.*, **52** (1986) 793.
- [120] LUO QINHUI, MENCHANG SHEN and YI DING, *J. Nanjing University, (nat. Sci.)*, (1983) 429.
- [121] LUO QINHUI, MENCHANG SHEN, YI DING and ZHONGDUI CHEN, *Acta Chim. Sinica*, **41** (1983) 1115.
- [122] LUO QINHUI, YI DING and MENCHANG SHEN, *Chem. J. Chinese Universities*, **6** (1985) 201.
- [123] LUO QINHUI, YI DING and MENGCHANG SHEN, *J. Chinese Rare Earth Soc.*, **6** (1988) 73.
- [124] GORDON, L. and SHAVER, K. J., *Anal. Chem.* **25** (1953) 784.
- [125] PAJAKOFF, S., *Ost. Chem. - Zeit*, **67** (1966) 42.
- [126] PRIBIL, R. and VYDRA, V., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24** (1959) 3103.
- [127] KELLY, J. J. and SUTTON, D. C., *Talanta*, **13** (1966) 1573.

- [128] CHENG, K. L., *Anal. Chem.* **33** (1961) 783.
- [129] GILVERT, ROLAND, L. LÉPINE, M. LAURIN, L. QUELLET and R. GAUTHIER, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **63** (1985) 978-986.
- [130] M'HALLA, JALE, C. R. *Acad. Sc. Paris*, 5.298, serie II, **7** (1984).
- [131] CARO, P. E. and LAMAITRE-BLAISE, M., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **269** (1969) 687.
- [132] ADACHI, G.; FUJIKAWA, H. and SHIOKAWA, J., *J. of the Less-Common Metals*, **126** (1986) 147-153.
- [133] ALBIN, MICHAEL, G. K. FARBER and W. DEW HORROCKS, Jr., *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 1648-1651.
- [134] TRAN, CHIEU D. and WEIFENG ZHANG, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 835-840.
- [135] RODRIGUES, J. F. and GALEMBECK, F., *J. Polym. Sci.*, **20** (1982) 1569.
- [136] LUK, C. K., *Biochemistry*, **10** (1982) 2838.
- [137] VASCONCELLOS, SANDRA S. e JUDITH F. RODRIGUES, *Química Nova, Out.* 1985, pp. 360-361.
- [138] SELYE, H.; SOMOGLY, A. and MECS, I., *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **13** (1968) 30.
- [139] WENDLANDT, W. W., *J. Inorg. & Nucl. Chem.* **9** (1959) 136.
- [140] WENDLANDT, W. W. and BEAR, J. L., *Anal. Chim. Acta*, **21** (1959) 439.
- [141] ZIMMERMAN, J. B. and INGLES, J. C., *Anal. Chem.* **32** (1960) 241.
- [142] HOPKINS, B. S. and QUILL, L. L., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **19** (1933) 64.
- [143] MENON, MANCHERY, P., JEFFREY JAMES and JANICE D. JACKSON, *17<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference, McMaster University, Hamilton, Ontário, Canadá* (1986).
- [144] MAYER, GERD, SIEGRIED DÜTSCH and THOMAS STAFFEEL, *Journal of the Less-Common Metals*, **127** (1987) 155-160.
- [145] KARVINEN, S. and LAURI NINISTO, *Lanthanide Actinide Res.*, **1** (1986) 169-177.
- [146] NIINISTÖ, L., in "Systematics and the Properties of the Lanthanides" (S.P. Sinha, ed.), Riedel, Dordrecht, 1983, pp. 125-152.
- [147] NIINISTÖ, L., *Anais do VII Simpósio Anual da ACIESP, Vol. 1:Química das Terras-Raras, Publicação ACIESP nº 44 - 1, 1984*, pp. 43-56.
- [148] LESKELÄ, M. and NIINISTÖ, L., in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 9 (K.A. Gshneidner, Jr. and L. Eyring, eds.), North-Holland, Amsterdam.
- [149] DEREIGNE, A. and PANNETIER, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **174** (1968).
- [150] SHERRY, E. GEBERT, *J. Solid State Chem.*, **19** (1976) 271.
- [151] KOPPEL, J., *Z. Anorg. Chem.*, **41** (1904) 377.

- [152 ] FURMAN, N. H., J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 755.
- [153 ] WILLARD, H. H. and P. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 1322.
- [154 ] HASCHKE, J. M., Journal of Solid State Chemistry, 73 (1988), 71-79.
- [155 ] ADDISON, C. C. and LOGAN, N., Proc. Inorg. Chem. Radiochem. 6 (1964) 71.
- [156 ] ADDISON, C. C. and SUTTON, D., Advan. Inorg. Chem., 8 (1967) 195.
- [157 ] ADDISON, C. C. and LOGAN, N., Prep. Inorg. React., 1 (1964) 141.
- [158 ] ADDISON, C. C.; LOGAN, N., WALLWORK, S. C. and GARNAR, C. D., Quart. Rev. 25 (1971) 289.
- [159 ] TROMBE, F., LORIER, J., GAUME-MAHN, F. and LA BLANCHETAIS, H., Nouveau Traité de Chimie Minérale (P. Pascal, editor), VII (1959) 975.
- [160 ] WENDLANDT, W. W., Anal. Chim. Acta 15 (1956) 435.
- [161 ] WENDLANDT, W. W. and BEAR, J. L., J. Inorg. Nucl. Chem. 12 (1959) 276.
- [162 ] WENDLANDT, W. W. and SEWELL, R. G., Texas J. Sci., 13 (1961) 231.
- [163 ] MIRONOV, K. E., SINITSYNA, E. D. and POPOV, A. P., Russ. J. Inorg. Chem., 11 (1966), 1266.
- [164 ] MIRONOV, K. E., POPOV, A. P. and KHRIPIN, L. A., Russ. J. Inorg. Chem., 11 (1966), 1499.
- [165 ] MIRONOV, K. E., POPOV, A. P. and MOROZ, E. M., Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969), 165.
- [166 ] AFANAS'EV, YU. A., UKRAINTSEVA, E. A., SHEYELEV, G. V. and KAMENKOVICH, E. L., Sov. Radiochem., 11 (1969) 588.
- [167 ] AFANAS'EV, YU. A., UKRAINTSEVA, E. A., SHEYELEV, G. V. and KAMENKOVICH, E. L., Sov. Radiochem., 11 (1969) 590.
- [168 ] AFANAS'EV, YU. A., UKRAINTSEVA, E. A., SHEYELEV, G. V. and KAMENKOVICH, E. L., Sov. Radiochem., 12 (1970) 629.
- [169 ] POPOV, A. P. and MIRONOV, K. E., Russ. J. Inorg. Chem., 16 (1971), 244.
- [170 ] MIRONOV, K. E., POPOV, A. P., VOROB'EVA, V. YA and GRANKINA, Z. A., Russ. J. Inorg. Chem., 16 (1971), 1476.
- [171 ] MOELLER, T. and AFTANDILIAN, V. D., J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954), 5249; Inorg. Synth., 5 (1957) 37.
- [172 ] FOSBERG, J. H. and MOELLER, T., Inorg. Chem. 8 (1969) 883.
- [173 ] GRANDLY, R. C. and MOELLER, T., J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 333.
- [174 ] SORIANO, J. and MARCUS, Y., Inorg. Chem. 3 (1964) 901.

- [175 ] SORIANO, J. and MARCUS, Y., Israel At. Energy Comm. Report IA-900, (1963) 63.
- [176 ] WALDEN, P. and BIRR, E., Z. Phys. Chem., 144 (1929) 269.
- [177 ] AFANAS'EV, YU. A., STAVOSKIN, A. D and POPOV, A. P., Termodin. Termokhim. Konstanty, 209 (1970) (K.V. Astkov, editor).
- [178 ] WALKER, A. and FERRARO, J. R., J. Chem. Phys., 43 (1965) 2689.
- [179 ] DARE, M. and LEHUEDE, P., Compt. rend., C270 (1970) 1405.
- [180 ] ZALKIN, A., FORRESTIER, J. D. and TEMPLETON, D. H., J. Chem. Phys. 32 (1970), 3575.
- [181 ] CHARPENTIER, L. J. and MOELLER, T., J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3575.
- [182 ] HART, F. A. and NEWBERRY, J. E., J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 1725.
- [183 ] HART, F. A., NEWBERRY, J. E. and SHAW, D., J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3585.
- [184 ] SMIRNOVA, V. A., FILIPPOV, M. P. and LOBANOV, N. I., Russ. J. Inorg. Chem. 14 (1969) 799.
- [185 ] FORSBERG, J.H. and WATHAN, C. A., Inorg. Chem. 10 (1971) 1379.
- [186 ] STEWART, D. F. and WENDLANDT, W. W., J. Phys. Chem. 63 (1959) 1330.
- [187 ] SMITH, G. F., SULLIVAN, V. R. and FRANK, G., Ind. Eng. Chem. Anal. 8 (1936) 449.
- [188 ] VERSCHOOR, CARLA M., MICHAEL M. OLKEN and ARTHUR B. ELLIS, Journal of the Less-Common Metals, 126 (1986) 221-226.
- [189 ] IGUCHI, Y., MATSUO, T. and SUGA, H., Thermochimie Acta, 88 (1985) 191-194.
- [190 ] KIZILYALLI, M. Journal of the Less-Common Metals, 127 (1987) 147-154.
- [191 ] GHOSH, B. P. and NAG, K., Journal of Materials Science, 26 (1985) 2335-2344.
- [192 ] BERGMAN, J. C., BOYD, G. D. and KURTZ, S., J. Appl. Phys., 40 (1969) 2860.
- [193 ] KAUFHERR, N., MONDELOVICI, L. and STEILBERG, M., J. of the Less-Common Metals, 107 (1985) 281-289.
- [194 ] MULLICA, D. F., MILLIGAN, W. D. and OLIVER, J. D., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 15 (1979) 1.
- [195 ] SWANSON, B. I. and RAFALCO, Inorg. Chem. 15 (1976) 249.
- [196 ] GRAVEREAU, P. GARNIER, E. and HARDY, A., Acta Crystallogr., B 35 (1979) 2843.
- [197 ] GRAVEREAU, P. and GARNIER, E., Acta Crystallogr., C 40 (1984) 1306.
- [198 ] MILLIGAN, W.O., UDA, M., BEASLY, M. L., DILLIN, D. R., BAILEY, W. E. and MCCOY, J. J., Office of Saline Water Research and Development Progress-Report n° 594 (1970).
- [199 ] JAIN, A. K., SINGH, R. P. and BALA, C., Analyst 107 (1982) 770.

- [200] MULLICA, D. F., SAPPENFIELD, E. L. and PERKINS, H. O., *Journal of Solid State Chemistry* **73** (1988) 65-70.
- [201] BAILEY, W. E., WILLIAMS, R. J. and MILLIGAN, W. O., *Acta Crystallogr.*, **B 29** (1973) 1365.
- [202] IMAMURA, HAYAD, LAZUHIRO YAMADA, KAZUNORI NUKUI and S. TSUCHIYA, *Journal of Less-Common Metals*, **123** (1986) 11-14.
- [203] YOSHIHARA, M. and MCLELLAN R. B., *Acta Metall.*, **36** (1988) 3217-3224.
- [204] YOSHIHARA, M. and MCLELLAN, R. B., *Acta Metall.*, **36** (1988) 3225-3229.
- [205] KUZINA, T., SHAKNO, I. V., PLYUSCHEV, V. E., SAROVA, T., PETROV, K. and ZHAROVA, E. V., *Russ. J. Inorg. Chem.* **21** (1976) 401.
- [206] KUZINA, T., SIDORENKO, T., SHAKNO, I. V., *Russ. J. Chem.* **25** (1980) 368.
- [207] QUARENNE, S. and PIERI, R., *Rend. Soc. Mineral Ita*, **20** (1964) 235.
- [208] BLASSE, G. *Phys Status Solidi*, **78** (1982) 205.
- [209] BREWER, R. M. and NICOL, M., *J. Lumin*, **23** (1981) 269.
- [210] ZHIRAN, H., DIRKENS, O. J. and BLASSE, G., *J. Solid State Chem.* **52** (1984) 130.
- [211] BUENO, I., GARCIA, O., PARADA, C. and SAEZ PUCHE, R., *Journal of the Less-Common Metals*, **139** (1988) 261-271.
- [212] SKORIK, N. A. and SEREDRENNIKOV, V. V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9** (1964) 804.
- [213] RAMAKRISHNAN, V. and ARULDHAS, G., *Spectrochimica Acta*, **41A** (1985) 1301-1303.
- [214] SLEIGHT, A. W. and BRIXNER, L. H., *Solid State Chem.*, **7** (1973) 172.
- [215] SAITO, A. and SHIBUWAWA, J., *J. RADIOANAL., Nuclear Chem., Letters*, **126** (1988) 189-197.
- [216] MYASOEDOV, B. F. *Proceedings of the Actinides- 1981 Conference Pacific Grove, California, USA, 10-15 Sept. 1981*, ed. by N. M. Edelstein, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 509.
- [217] HARVEY, E. N., "A History of Luminescence: From the Earliest Times Until 1900", *American Philosophical Society, Philadelphia*, 1987, p. 306.
- [218] LEVINE, A. K., and PALILA, F. C., *Appl. Phys. Letters*, **5** (1964) 118.
- [219] BROCH, E., *Z. Phys. Chem.*, **820** (1933) 345.
- [220] SHIONOYA, S., "Luminescence of lattices of the Zn type", in "Luminescence of Inorganic Solids", Goldbert, P. (editor), Academic Press, New York, (1966) 205-286.
- [221] DIEV, N. O. and OKUNEV, A. I., *TRUDY INST. MET., AKAD. NAUK., SSSR, Ural Filial, Sbornik Rabot*, **1** (1957) 65; *C. A.*, **53** (195) 21325i.

- [222] ROYCE, M. R., Smith, A. L., Thomsen, S. M., and Yocom, P. N. "The Preparation of Rare-Earth Oxysulfides", *Adstrack 86, Extended Abstracts, Spring Meeting, New York, May 4-9, 1969*. The Electrochemical Society, New York, p. 94 and 201.
- [223] GUANGXIAN, Xu (K.H.HSU) and Ni Jiazuan, *Year Book of Encyclopedia Sinica* (1981) 337.
- [224] FISCHER, W., MULLER, J. and K. E. NIEMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.* **63**(1955) 282.
- [225] PRESS, J., and A. Dussik, *Z. anorg. allgem. Chem.*, underline131 (1923) 275.
- [226] MEYER, R. J., *Z. Anorg. Chem.*, **41** (1904) 97.
- [227] YAMAGUCHI, O., SUGIURA, K. and SHIMIZU, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 205-212.
- [228] JAFFE, H. W., Meyrowitz, B; EVANS, H. T. OR., *Am. Mineral.* **38** (1953) 741.
- [229] PECORA, W. T., Kerr, J. H., *Am. Mineral.* **38** (1953) 1169.
- [230] AMBROZHII, M. N., LUCHINIKOVA, E. F., SIDOROVA, M. I., *Zh. Neorg. Him.*, **5** (1960) 366.
- [231] ROSS, S. D.; GOLDSMITH, J. A., *Spectrochim. Acta A* **20** (1964) 781.
- [232] PANNETIER, G.; NATAF, J.; DEREIGNE, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2** (1965) 318.
- [233] CHARLES, R. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965) 1498.
- [234] SASTRY, R. L. N.; YOGANARISIMHAN, S. R.; MEHROTA, P. N.; RAO, C. N. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28** (1966) 1165.
- [235] SHING, D. B.; BRICK, H. A., *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1340.
- [236] TSELIK, I. N.; SHVARTSMAN, V. YA.; FEDORENKO, V. D., *Russ. J. Inorg. Chem.* **13** (1968) 53.
- [237] CARO, P. E.; LAMAITRE-BLAISE, M., *Acad. Sci., Ser. C.* **267** (1968) 1594.
- [238] CARO, P. E.; LAMAITRE-BLAISE, M., *Acad. Sci., Ser. C.* **269** (1970) 677.
- [239] CARO, P. E.; LAMAITRE-BLAISE, M., DEXPERT, H., SAWYER, J., *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* **272** (1971) 57.
- [240] WAKITA, H.; NAGASHIMA, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 2476.
- [241] TAREEN, J. A. K.; KUTTY, T. R. N., *J. Cryst. Growth* **50** (1980) 527.
- [242] NAGASHIMA, K.; WAKITA, H.; MOCHIZUKI, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 152.
- [243] MAZDIYASNI, K. S.; BROWN, L. M., *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 479.
- [244] HINODE, HIROFUMI, RENU SHARM and LEROY EYRING, *Journal of Solid State Chemistry*, **84** (1990) 102-117.
- [245] HEAD, E. L. and HOLLEY, C. H., in "Rare Earth Research II" (K. Vorrers, ed.) vol. **2**, **51**, Gordon & Breach, New York (1964).

- [246 ] SALUSKI, M. L. and QUILL, L. L., J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 3306.
- [247 ] EICK, I. A., Journal of the Less-Common Metals, 127 (1987) 7-17.
- [248 ] FRICKE, R. and SEITZ A., Z. Anorg. Chem., 254 (1947) 107.
- [249 ] SUZUKI, YASUO, T. MAGAYAMA, M. SEKINE, A. MIZUNG and K. YAMAGUCHI, Journal of the Less-Common Metals, 126 (1986) 351-356.
- [250 ] MOELLER, THERALD and D. E. JACKSON, Anal. Chem. 22 (1950) 1393.
- [251 ] MELOCHE, C.C. and KRÁTNY, F., Anal. Chim. Acta, 20 (1959) 415.
- [252 ] KRAGTEN, J. and DECNOP-WEEVER, L. G., Talanta 34 (1987) 861-864.
- [253 ] KANG, Z. C. and EYRING, L., Journal of Solid State Chemistry 88 (1990) 303-323.
- [254 ] TOPP, N. E., The Chemistry of the Rare Earth Elements (Amsterdam: Elsevier), 1965.
- [255 ] SINHA, S. P., Complexes of the Rare Earths (Oxford: Pergamon Press), 1966.
- [256 ] MOELLER, T.; MARTIN, D. F.; THOMPSON, L. C., FERRUA, R.; FEISTEL, G. R. and RANDALL, W. J., Chem. Rev. 65 (1965) 1.
- [257 ] PAUL, R. C.; GHOTRA, J. S. and BAINS, M. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 265.
- [258 ] LUK'YANOV, V. F. and MOSHCHANSKAYA, N. G., Zhur. Analit. Khim., 19 (1964) 1264.
- [259 ] SUBA RAO, V. V.; RAO, R. V. C. and BISWAS, A. B., J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 2525.
- [260 ] DABKWSKA, M., Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowskya, Sect. A., 24/25, (1969) 205.
- [261 ] WILFONG, R. L.; DOMINGUES, L. P. and FURLONG, L. R., J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964). 240.
- [262 ] GLASNER, A.; LEVY, E.; STEINBERG, M. and BODENHEIMER, Talanta 11 (1964) 405.
- [263 ] GLASNER, A., LEVY, E. and STEINBERG, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1143.
- [264 ] MACH, J., Monatsh. Chem., 100 (1969) 1839.
- [265 ] ZVYAGINTSEV, O. E. and TIKHONOV, V. P., Russ. J. Inorg. Chem. 9 (1964) 865.
- [266 ] PIRKES, S. B. and LAPITSKAYA, A. V., Russ. J. Inorg. Chem., 12 (1967) 810; Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 84.
- [267 ] SEVOT'YANOV, V. P. and DVORNIKOVA, L., Russ. J. Inorg. Chem., 17 (1977) 775.
- [268 ] SEVOT'YANOV, V. P. and DVORNIKOVA, L., Russ. J. Inorg. Chem., 17 (1972) 1514.
- [269 ] PASTOREK, R., Monatsh. Chem., 100 (1969) 2039.
- [270 ] BREZINA, F. and ROSICKY, J., Monatsh. Chem. 96 (1965) 1025.
- [271 ] MULOKOZI, A. M. and F. WEIGLL, F., J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 1487.

- [272 ] BARRET, M. F.; McDONALD, T. R. R. and TOPP, N. E., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 931.
- [273 ] DAVITASHVILI, E. G.; KARASHVILI, S. G.; SHELIYA, N. G. and DZHAISHVILI, N. A., Soedin. Nekot. Perekhodnykh Redk. Elem., 99 (1966) (according to Chem. Abstr. (1968) 69 80814f).
- [274 ] GREENTHE, I., GARDHAMMAR, G. and RUNDCRANTZ, E., Acta Chem. Scand., 23 (1969) 93.
- [275 ] DAVITASHVILI, E.G. and KUBLASVILI, ZH. SH., Russ. J. Inorg. Chem., 17 (1972) 1097.
- [276 ] DAVITASHVILI, E.G.; SHELIYA, N. G. and MODEBADZE, M. E., Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR, 51 (1968) 595 (according to Chem. Abstr.) (1969), 70, 23476u.
- [277 ] DAVITASHVILI, E.G.; MODEBADZE, M. E. and SHELIYA, N. G., Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR, 49 (1968) 345 (according to Chem. Abstr.) (1968), 69, 15441t.
- [278 ] DAVITASHVILI, E.G.; MODEBADZE, M. E. and SHELIYA, N. G., Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 478.
- [279 ] DAVITASHVILI, E.G.; MODEBADZE, M. E. and SHELIYA, N. G., Russ. J. Inorg. Chem., 16 (1971) 349.
- [280 ] DAVITASHVILI, E.G.; SHELIYA, N. G. and MODEBADZE, M. E., Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 478.
- [281 ] DAVITASHVILI, E.G. and MODEBADZE, M. E., Soobshch. Akad. Nauk. Gruz., SSR, 39 (1965) 305 (according to Chem. Abstr. (1966) 64, 1612b).
- [282 ] MODEBADZE, M. E. and DAVITASHVILI, E. G., Soobshch. Akad. Nauk. Gruz., SSR, 42 (1966) 333 (according to Chem. Abstr. (1966) 65, 9818e).
- [283 ] RYAN, R. R. and PENNEMAN, R. A., Inorg. Chem. 10 (1971) 2637.
- [284 ] WATANABE, YOSHIHIKO, SUNAO MIYAZAKI, MARUYAMA, T. and SAITO, Y., Thermochimica Acta, 88 (1985) 295-300.
- [285 ] ROULET, R., FENZ, J. and VU DUC, T., Helv. Chim. Acta, 53 (1970) 1876.
- [286 ] MACH, J. and BREZINA, F., Monatsh. Chem. 98 (1967) 2070.
- [287 ] BREZINA, F., Monatsh. Chem. 97 (1966) 281.
- [288 ] BREZINA, F., Acta Univ. Rolacki. Olomuc, Fac. Rerum Natur., n° 30 (1969) 337 (according to Chem. Abstr. 74 (1971) 93913r.)
- [289 ] POPOV, G. I. and KURBANOV, M. SH, Tr. Dagestansk Sel'skokhoz. Inst. 14 (1965) 23 (according to Chem. Abstr. (1966) 65, 17764f)
- [290 ] POPOV, G. I., Tr. Dagestansk. Sel'khokhoz. Inst. 14 (1965) 11 (according to Chem. Abstr. 65 (1966) 3074e).
- [291 ] PASTOREK, R. and BREZINA, F., Monatsh. Chem., 98 (1967) 156.

- [292 ] PASROREK, R., Monatsh. Chem. 100 (1968) 2039.
- [293 ] PASTOREK, R., Monatsh. Chem. 99 (1968) 676.
- [294 ] BREZINA, F. and ROSICKY, J., Monatsh. Chem. 96 (1965) 1025.
- [295 ] BREZINA, F.; ROSICKY, J. and PASTORECK, R., Monatsh. Chem. 96 (1965) 553.
- [296 ] PASTOREK, R.; BREZINA, F. and MACH, J., Acta Univ. Palacki olomuc, Fac. Rerum Natur., 24 (1967) 133.
- [297 ] PASTOREK, R., Monatsh. Chem. 99 (1968) 1551.
- [298 ] GUPTA, A. K. and POWELL, J. E., U. S. Report IS-825 (1964).
- [299 ] IVANCHENKO, A. F.; KIRIN, I. S. and MAKESHEV, YU. A., Radiokhimiya 7 (1965) 283.
- [300 ] SKORIK, N. A. and SEREBRENNIKOV, V. V., Russ. J. Inorg. Chem. 11 (1966) 416.
- [301 ] AMBROZHII, M. N. and EGOROVA, V. G., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol., 10 (1967) 1980. (Chem. Abstr. 68 (1968) 101334w).
- [302 ] EGOROV, V. G., AMBROZHII, M. N. and DVORNIKOVA, L.M., Russ. J. Inorg. Chem. 14 (1969) 1435.
- [303 ] EGOROVA, V. G., DVORNIKOVA, L. M. and AMBROZHII, M. N., Issled. Obl. Khim. Redkozemel. Elem., 31 (1969) (Chem. Abstr. (1972) 76, 13527u).
- [304 ] GRIGOR'EV, A. I., MITROFANOVA, N. D. and MARTYNNENKO, L. I., Russ. J. Inorg. Chem. 11 (1966) 116; Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 766.
- [305 ] MARTYNNENKO, L. T., PATAPOVA, N. P. and SPITSYN, V. I., Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim. (1971) 2464; Russ. J. Inorg. Chem. 17 (1972) 51.
- [306 ] KHARITONOV, YU.YA and TERESHIN, G. S., Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 616.
- [307 ] AMIRTHALINGAM, V. and BHAT, T. R., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1612.
- [308 ] TANANAIEV, I. V.; TERESHIN, G. S. and SOKOL, V. I., Russ. J. Inorg. Chem. 11 (1966) 1221.
- [309 ] VAGINA, N. Z., Russ. J. Inorg. Chem., 11 (1966) 864.
- [310 ] DVORNIKOVA, L. M.; BONDAREVA, L. N. and KNYAZEVA, L. D., Zhur. Neorg. Khim. 18 (1973) 900.
- [311 ] TURCOTTE, R. P.; HASCHKE, J. M.; JENKINS, M. S. and LE ROY EYRING, J. Solid State Chem. 2 (1970) 593.
- [312 ] LIND, M. D.; LEE, R. and HAARD, J. L., J. Amer. Chem. Soc., 87 (1966) 1611.
- [313 ] D'ALELIO, G. F.; HOFMAN, E. T. and STRAZIK, W. E., J. Macromol. Sci. Chem., 6 (1972) 471.
- [314 ] SINHA, S. P., J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 2205.

- [315 ] SINHA, S. P., Z. Naturforsch. A 25 (1970) 665.
- [316 ] SILVER, G. L., J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 1735.
- [317 ] PARBUZINA, I. L., SOSNINA, I. E. and IVANOVA, T. N., Russ. Inorg. Chem. 12 (1967) 1099.
- [318 ] MAZAREVLISJVILI, N. V.; DAVITASHVILI, E. G. and NATIDZE, V. P., Soobshch. Akad. Nauk. Gruz, SSR, 50 (1968) 619.
- [319 ] CHARLES, R. G., J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 2195.
- [320 ] RAO, V. J. and SINHA, A. P. B., Ind. J. Chem., 4 (1966) 196.
- [321 ] RAO, V. J., RAO, D. R. and SINHA, A. B. P., Ind. J. Chem., 8 (1970) 270.
- [322 ] SPAAR, P. and ANTONESCU, E., Z. Chem. 7 (1967) 163; Rev. Roum. Chim. 14 (1969) 201.
- [323 ] FILL, E. E., J. Appl. Phys., 41 (1970) 4747.
- [324 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 116994x.
- [325 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 116995y.
- [326 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 116996z.
- [327 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 116997a.
- [328 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 116998b.
- [329 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 116999c.
- [330 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 117000g.
- [331 ] BRZYSKA, W. and WLODZIMIERZ, H., Chem. Abstr. (1968) 117000h.
- [332 ] MISRA, S. N. and MEHROTRA, R. C., Anal. Chem. 21 (1988) 797.
- [333 ] SINGH, M. and MISRA, S. N., J. Indian Chem. Soc., 4 (1978) 643-644.
- [334 ] GRADEFF, P. S.; SCREIBER, F. G.; BROOKS, K. C. and SIEVERS R. E., Inorg. Chem. 24 (1985) 110-111.
- [335 ] MAZDYASNI, H. S., Ceramic International, 8 (1982) (2).
- [336 ] YOLDAS, B. E., J. Non Cryst. Solids, 51 (1982) 185-121.
- [337 ] YOLDAS, B. E., J. Amer. Chem. Soc., 65 (1982) 387-393.
- [338 ] LE ROUX, D. VINCENT, H., JOUBERT, J. C., VALLET-REGI, M., Mat. Bull. 23 (1988) 299-305.
- [339 ] BO-PING, HU; COEY, J. M. D.; CARDIN, C. J.; DEVLIN, E. J. and HARRIS, I. R., Journal of the Less-Common Metals, 144 (1988) L29-L31.

- [340 ] WANG, Y.; KU, H. C.; MA, L. J. and TAI, M. E.; HORNG, H. E., *Journal of the Less-Common Metals*, 109 (1986) 219-228.
- [341 ] JOHNSTON, D. C., *Solid State Commun.*, 24 (1977) 699.
- [342 ] CARTER, E. D., *Journal of Chemical Education*, 55 (1978) 697-701.
- [343 ] NIKOFOROVA, T. V. and VOLKOV, V. T., *Journal of the Less-Common Metals*, 115 (1986) 91-95.
- [344 ] BEAUDRY, B. J. and GSCHNEIDNER, K. A., "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Karl A. Gschneidner, Jr. and Le Roy Eyring, eds., North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1978), pp. 173-232.
- [345 ] BEAUDRY, B. J.; PALMER, P. E. and GSCHNEIDNER, K. A., JR., *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 187-206.
- [346 ] MORRICE, E. and WONG, M. M., *Miner. Sc. Eng.*, 11 (1979) 125-136.
- [347 ] BOYER, H. E. and GALL, T. L. (eds.) *Metals Handbook*, Desk Edition, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985), pp. 4012.
- [348 ] ANDERSON, W. K., *Nuclear Applications of Yttrium and the Lanthanons*, in F. H. Spedding and A. H. Dane (eds.), *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961, pp. 522-569.
- [349 ] MORRICE, E. and KNICKERBOCKER, *Rare Earth Electrolytic Metals*, in F. H. Spedding and A. H. Dane (eds.), *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961, pp. 126-144.
- [350 ] NICKOV, I. F.; TOMASHOV, V. A. and MORDOVIN, A. E., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 19 (1974) 448-450.
- [351 ] Mochinaga, J. and IRISAWA, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47 (1974) 364-367.
- [352 ] LIU, G.; STUBINA, N. M. and TOGURI, J. M., *Journal of the Less-Common Metals*, 136 (1987) 111-119.
- [353 ] AGARWALL, J. C. and LORETH, J. M., KATRAK, F. E., *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Annual Meeting (1989) eds. Renato Bautista and Morton M. Wong, pp. 281.
- [354 ] ORMEROD, J., *The International Journal of Powder Metallurgy*, 25 (1989) 197-205.
- [355 ] GROSSINGER, R., KROWENKA, R., EIBLER, R. and KIRCHMAYR, H. R., *Journal of the Less-Common Metals*, 118 (1986) 167-172.
- [356 ] SADIGOV, F. M., ALIYEV, O. M. and RUSTAMOV, P. G., *Journal of the Less-Common Metals*, 113 (1985) 117-119.
- [357 ] PACCARD, L. and PACCARD, D., *Journal of the Less-Common Metals*, 109 (1985), 229-232.
- [358 ] SADOWAY, D. R., *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 345-354.

- [359 ] SHARMA, R. A. and SEEFURTH, R. N., *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, p.355.
- [360 ] CROAT, J. J.; HERBST, J. F.; LEE, R. W. and PINKERTON, F. E., *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 2078.
- [361 ] CHAMBERS, M. F. and MURPHY, J. E., *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 376.
- [362 ] DAANE, A. H. and SPEDDING F. H., *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) pp. 442-446.
- [363 ] SHARMA, R., *J. Met.*, 39, pp. 33-37.
- [364 ] BLOCK, F. E. and CAMPBELL, ch. in the *Rare Earths*, ed. by F. H. Spedding and A. H. Daane, John Wiley and Sons, 1961, pp. 89-101.
- [365 ] KRISHNAN, T. S. and GUPTA, C. K., *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 389-401.
- [366 ] JACKSON, W. J., *Metallurgia* (1956) 233.
- [367 ] BRADASCHIA, C., *Boletim Assoc. Bras. de Metais*, n° 58, 16 (1960).
- [368 ] JORGENSEN, *Inorganic Complexes* (1963).
- [369 ] CHOPPIN, G.; UNREIN, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 387.
- [370 ] IRVING, H. and KHOPKAR, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1561.
- [371 ] PEPPARD, D.; MASON, G.; HUCHET, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1968) 881.
- [372 ] MARIN, B., *Report CEA-R-3803*, Juin (1969).
- [373 ] HAMZE, M.; MEULLEMEESTRE, J.; SCHWING, M. J. and VIERLING, F., *Journal of the Less-Common Metals*, 118 (1986) 153-166.
- [374 ] ITOH, H.; FIJISAWA, M.; IKEGAMI, Y. and SUZUKI, Y., *Lanthanide Actinide Res.*, 1: 79-88 (1985).
- [375 ] TAKETATSU, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35 (1962) 1573-1576.
- [376 ] TAKETATSU, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963) 549-553.
- [377 ] TAKETATSU, T., *Analytica Chimica Acta*, 32 (1965) 40-45.
- [378 ] SINHA, S. P., *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1982).
- [379 ] FIRSCHING, F. H. and MOHAMMADZADEL, J., *Journal of Chemical and Engineering Data*, 3 (1986) 40-42.
- [380 ] VARLASHKIN, P. G.; BEGUN, G. M. and PETERSON, I. R., *Journal of the Less-Common Metals*, 109 (1985) 123-134.
- [381 ] CACECI, M. S., *Radiochimica Acta* 39 (1985) 51-56.



- [382 ] BRITTAİN, H. G. and SCIBILIA, J., Lanthanide Res., 1:121-134 (1985).
- [383 ] CHARLES, R. G. and REIDEL, E. P., J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 527.
- [384 ] DAGNALL, R. M.; SMITH, R. and WEST, T. S., Analyst 48 (1967) 358.
- [385 ] LYLE, S. J. and ZATAR, N. A., Anal. Chimic. Acta 153 (1983) 229.
- [386 ] NASTASI, M. J. C. and LIMA, F. W., Radiochem. Radioanal. - Letters, 11/21, 69-76 (1972).
- [387 ] BÜNZLI, J. C.; WESSNER, D., Coordination Chemistry Reviews, 60 (1984) 191-253.
- [388 ] IZATT, R. M.; LAMB, J. D.; CHRISTENSEN, D.; HAYMORE, L., Journal of the American Chemical Society, 99 (1977) 8344.
- [389 ] KING, R. B. and HECKLEY, P. R., J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 3118.
- [390 ] CASSOL, A.; SEMINARO, A. and DE PAOLI, G., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9 (1973) 1163.
- [391 ] VARLASHKIN, P. G. and PETERSON, J. R., J. Less-Common Metals, 94 (1983) 333.
- [392 ] KAMAL, A., RAHMAN IDRİSS et al., Analyst, 109 (1984).
- [393 ] JAROSZ, M. and MARCZENKO, Z., Analyt. Chimica Acta, (1983) 309.
- [394 ] TIKHNOV, V. N., Zh. Anal. Khim., 32 (1977) 1435.
- [395 ] SAVVIN, S. B., Crit. Rev. Anal. Chem., 8 (1979) 55.
- [396 ] MARKCZENKU, Z., Crit. Rev. Anal. Chem. 11 (1981) 195.
- [397 ] LAKSHMAN, S. V. J. and JAYASANKAR, C. K., Spectrochimica Acta, 40A (1984) 695-704.
- [398 ] GILLAIN, G.; PARTHÉLEMY, P.; MASSAUX, J. and DERSREUX, F., J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 2847-2849.
- [399 ] MASSAUX, J., DESREUX, J. E., DELCHAMBRÉ, C. and DUYCKAERTS, G., Inorg. Chem. 9 (1980) 1893.
- [400 ] MASSAUX, J. and DESREUX, J. F., J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2967.
- [401 ] YEE, E. L.; GANSOW, O. A. and WEAVER, M. J., J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 102.
- [402 ] ALMASIO, M. C.; ARNAUD-NEU, F. and SCHWINGWELLI, M. J., Helv. Chimic. Acta, 66 (1983) 1296.
- [403 ] SILLÉN, L. G. and MARTELL, A. E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Chem. Soc. (London), Spec. Publ. 17 (1964) 634.
- [404 ] FLASCHKA, H., Mikrochim. Acta, 55 (1955).
- [405 ] LYLE, S. J. and RAHMAN, M. M., Talanta 10 (1963) 1183.
- [406 ] KUTECHNIKOV, A. F. and BRODSKAYA, Zavodskaya Lab. 28 (1962) 792.
- [407 ] MORACHEVSKII, Y. V. and VOL'F, L. A., Isv. Vysh. Uchef. Zaved, Khim. Khim. Tekhnol. Z (1964) 513.

- [408 ] SHUI-CHIEF, H. and SHU-CHUAN, Scientia Sinica 13 (1964) 1619.
- [409 ] PRIBIL, R. and VESELY, V., Talanta 9 (1962) 939; 10 (1963) 899.
- [410 ] TERESHIN, G. S. and TANUNAEV, I. V., Zh. Analit. Khim. 17 (1962) 526.
- [411 ] MILNER, O. I. and GEDANSKY, S. J., Anal. Chem. 37 (1965) 931.
- [412 ] BRÜCK, A. and LAUNER, K. F., Anal. Chim. Acta, 33 (1965) 338.
- [413 ] BETTS, R. H. DAH LINGER, F. and MUNRO, M., UNESCO (NS) RIC/212 (1956).
- [414 ] TSEE, P. K.; POWELL, J. E.; POTTER, M. W. and BURKHOLDER, H. R., Inorg. Chem. 23 (1984) 1437-1440.
- [415 ] HAFEZ, MOHAMED BADRELDİN, Report CEA-R 3521, Juin 1968.
- [416 ] PASCAL, P., "Nouveau Traité de Chemie Minérale", tomo VII, 1er. Fascicule, Masson et C., 1962.
- [417 ] TRIFONOV, D. N., "The Rare Earth Elements", London, Pergamon Press, p. 5772 (1963).
- [418 ] WATKINS, K. O. and JONES, M. M., J. Inorg. Chem. 24 (1962) 1235.
- [419 ] HOJMAN, J. M., Bull. Inst. Nucl. Sci., 5 (1955) 89.
- [420 ] VICKERY, R. C., J. Chem. Soc. (1949) 2508.
- [421 ] WOHLER and GRINZWEIG, Ber. 46 (1913) 1726.
- [422 ] MORGAN and MOSS, J. Chem. Soc. 105 (1914) 196.
- [423 ] VICKERY, R. C., J. Soc. Chem. Ind., 65 (1946) 388.
- [424 ] BERNSTRÖM, B.; HÖK, S., Kem. Tidskr, 68 (1956) 1.
- [425 ] CARRON, M. K. and SKINNER, D. L., STEVENS, R. E., Anal. Chem. 27 (1955) 1058.
- [426 ] VICKERY, R. C., Chemistry of the Lanthanons, Academic Press, New York, 1953.
- [427 ] BOWLES and PARTRIDGE, Ind. Chem. Anal. 9 (1937) 124.
- [428 ] RAUCHENBERG and PRANDT, Z. Anorg. Chem. 120 (1922) 120.
- [429 ] TROMBE, Compt. Rend. 215 (1942) 539.
- [430 ] ISHII, E. and MIYAKE, Y., Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho (sept. 1972) v. 23(3) p. 153-159.
- [431 ] HOPKINS et al., J. Amer. Chem. Soc., 53 (1931) 1805.
- [432 ] MORRISON, G. H., Analyt. Chem., 22 (1950) 1388.
- [433 ] MORRISON, G. H. and FREISER, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", Willey, New York, 1957.
- [434 ] PERRIN, D. D., "Organic Complexing Reagents", Interscience, New York, 1964, chap. 10.

- [435 ] STARY, J., "The Solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [436 ] RINGBOM, A., "Complexation in Analytical Chemistry", Interscience, New York, 1963, chap. 7.
- [437 ] GALKINA, L. L. and GLAZUNOVA, L. A., Zh. Anal. Khim., 21 (1966) 105.
- [438 ] FISCHER, W., RIC Rare Earth Information Center News, sept. 1, 1987.
- [439 ] TEMPLETON, C. C., J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 2187.
- [440 ] APPLETON, D. B. and SELWOOD, P. W., J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 2029.
- [441 ] ASSELIN, G. F. et al, J. Phys. & Colloid Chem., 54 (1950) 640.
- [442 ] BROWN, W. B.; STEINBACH, J. F. and WAGNER, W. F., J. Inorg. Nucl. Chem. 13 (1960) 119.
- [443 ] BROWN, W. B.; POPE, G. W., STEINBACH, J. F. and WAGNER, W. F., J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 4.
- [444 ] WAGNER, W., Record. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.) 23 (1962) 155.
- [445 ] ALBINSSON, Y.; MAHMOOD, A.; MAJDAN, M. and RYDBERG, J., Radiochimica Acta, 48 (1989) 49-57.
- [446 ] BROIDO, A., U. S. Atomic E. C. Report, AECD-2616.
- [447 ] BOLOMEY, R. A. and WISH, L., J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4483.
- [448 ] MAGNUSSON, L. B. and ANDERSON, M. L., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 6207.
- [449 ] HYDE, E. K., Proceeding of the Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 7, U. N., New York, 1956, p. 281.
- [450 ] ZAKAREIA, N.; KHALIF, S. M.; DAOUD, J. A.; ALY, H. F., Radiochimica Acta, 39 (1986) 89-91.
- [451 ] BRONAUGH, H. J. and SUTTLE, J. F., Report LA-1561, Los Alamos Scientific Lab., Univ. California, august 1953.
- [452 ] BECK, G., Mikrochim. Acta, 34 (1949) 282.
- [453 ] SANDELL, E. P., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", second edit., Interscience Publishers, Inc., New York, 1950, p. 127.
- [454 ] WELCHER, E. J., "Organic Analytical Reagents", vol. I, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey, 1947, p. 264.
- [455 ] DUVAL, C. "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Co., New York, 1953.
- [456 ] WESTWOOD, W. and MAYER, A., Analyst, 73 (1948) 275.
- [457 ] MOELLER, T. and JACKSON, D. E., Anal. Chem. 22 (1950) 1393.
- [458 ] TAGUCHI, S. and FREISER, H., "Solvent Extraction and Ion Exchange", 4 (1986) 275-286.

- [459 ] PAULAIS, R., Compt. rend., 206 (1938) 783.
- [460 ] HAGIWARA, Z., Technol. Repts. Tohoku Univ. 18 (1953) 16.
- [461 ] HAGIWARA, Z., Technol. Repts. Tohoku Univ., 19 (1954) 73.
- [462 ] SOGANI, N. C. and BHATTACHARYA, S. C., Anal. Chem. 28 (1956) 1616.
- [463 ] MATHUR, J. N. and KHOPKAR, P. K., Radiochimica Acta 39 (1986) 77-79.
- [464 ] SHENDRIKAR, A. D., Talanta 16 (1969) 51.
- [465 ] DYRSSEN, D., Acta Chem. Scand., 10 (1956) 353.
- [466 ] SEBETA, F.; LAZNICKOVA, A., J. Radional. Chem. 11 (1972) 221.
- [467 ] AZNAREZ, J.; GALBAN, J.; PALACIOS, F., VIDAL, J. C., Analyst (London) 110 (1985) 193.
- [468 ] AGRAWAL, Y. K.; NAGAR, A. K., J. Ind. Chem. Soc., 61 (1984) 616.
- [469 ] PHILLIPS, R. J., IS-T-910 (1980).
- [470 ] SEKINE, T.; DYRSSEN, D., Talanta 11 (1964) 867.
- [471 ] FOUCHE, K. F.; LE ROUX, H. J., Intern. Conf. Solv. Extr. Chem., The Hague, The Netherlands (1971).
- [472 ] GORSKI, B.; KOROTTIN, Y. S.; KOSYAKOV, V. N., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 121 (1988) 73-81.
- [473 ] KUZINA, T.; SHAKNO, I. V.; PLYUSCHEV, V. E.; SAROVA, T.; PETROV, K. and ZHAR-AVOVA, E. V., Russ. J. Inorg. Chem. 21 (1976) 401.
- [474 ] KERN, S. and RACCAH, P. M., J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 1625.
- [475 ] CECCONIE, T. and FREISER, H., Anal. Chem. 62 (1990) 622-625.
- [476 ] MUSIKAS, C.; HUBERT, H.; BENJELLOUN, N.; VITORGE, P.; BONNIN, M.; FORCHIONI, A., CHACHATY, C., CEA - CONF - 6965 (1983).
- [477 ] TRIMBLE, C. M.; STROTT, D. B., US Patent 3.640.678 (1972).
- [478 ] SCADDEN, E. M. and BALLOW, N. E., Anal. Chem. 25 (1953) 1602.
- [479 ] SOO'HAN, K. and TOZAWA, K., Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong.
- [480 ] KOVANTSEVA, S. N. et al, Translated from Radiokhimiya, 27 (1985) 296-301.
- [481 ] BROWN, C. G.; SHERRINGTON, L. G., "Solvent Extraction used in Industrial Separation of Rare Earths", J. Chem. Tech. Biotechnol., 29 (1979) 193-209.
- [482 ] BROWN, C. G., British Patent 1.262.469 (1972).
- [483 ] PEPPARD, D. F., FARIS, J. P.; GRAY, P. R. and MASON, G. W., J. Phys. Chem. 57 (1953) 294.

- [484 ] TOPP, A. C. and WEAVER, B., US Atomic Energy Comm. Report ORNL-1811.
- [485 ] WEAVER, P. et al, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 3943.
- [486 ] KORPUSOV, G. V.; ESKEVICH, I. V.; PATRUSHEBA, E.N., "Extraction", (in Russian), Atomizdat, Moscou (1962), Issue 2, pp. 117-140.
- [487 ] NICOLAIEV, A. V.; AFANAS'EV, Y.A. and STAROSTIN, A. D., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 176 (1967) 110-112.
- [488 ] FIDELIS, J. J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 997-1003.
- [489 ] MIKHLIN, E. B.; MIKHAILLICHENKO, A. I. and KHMURAN, M. A., Translated from Radiokhimiya, 28 (1986) 42-47
- [490 ] PEPPARD, D. F.; FARIS, J. P.; GRAY, P. R. MASON, G. W., J. Phys. Chem. 57 (1953) 294.
- [491 ] MOELLER, T.; KREMERS, H. E., Chem. Rev. 37 (1945) 97.
- [492 ] SCARGILL, D.; ALCOCK, K., FLETCHER, J. M.; HESFORD, E. and MCKAY, H. A. C., J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957) 304.
- [493 ] HEALY, T. V. and MACKAY, H. A. C., Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 633.
- [494 ] PEPPARD, D. E.; DRISCOLL, W. J.; SIRONEN R. J. and MACCARTY, S., J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957) 326.
- [495 ] MIKHAILOV, V. A.; TORGOV, V. G. and MEKHINA, N. F., Russ. J. Inorg. Chem. 6 (1961) 746.
- [496 ] HEALY, T. V., J. Inorg. Nucl. Chem., 19 (1961) 314.
- [497 ] HEALY, T. V., J. Inorg. Nucl. Chem., 19 (1961) 328.
- [498 ] EL-YAMANI, J. S., AND E., I. SHABANA, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 84 307-318.
- [499 ] BLACKMORE, R.H., A.E. BEARSE and G.D. Calkins, Report BMI-261, June 20 (1952).
- [500 ] AL-FARED, S., F. ZANTUTI, YU. S. KRILOV, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 125 (1988) 381-391.
- [501 ] SANTOS, FRANCISCO SAVIO MACAMBURA, INIS-BR-102, Dissert. Mestrado Pronuclear n° 25, Recife, UFPE (1983).
- [502 ] HEALY, T.V., MCKAY, H.A.C., RECUEIL, 75 (1956) 730, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks.
- [503 ] MARCOS, Y. and KERTES, A.S., "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley, Interscience, London (1969).
- [504 ] SCARGIL, D., K. ALCOCK, J.M.FLETCHER, E. HESFORD, H.A.C. MACKAY, J. Inorg. Nuclear Chem., 4 (1957) 304.

- [505 ] KARRAKER, D.G., Journal of Chemical Education, 47 (1970)424-430.
- [506 ] DUYCKAERTS, G., and P. Drize, Bull. Soc. Chim. Belges, 71 (1962) 306.
- [507 ] DUYCKAERTS, G., P.DRIZE, A. SIMON, J. Inorg. Nucl. Chem., 13 (1960) 332.
- [508 ] KRISS, E.E. and Z.SHEKA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 138 (1961)846.
- [509 ] WARREN, C.G. and J.F. SUTTLE, J. Inorg. Nucl. Chem., 12 (1960) 336.
- [510 ] PEPPARD, D.F., D.W. MASON, W.J.DRISCOLL and R.J.SIMEN, J. Inorg. Nucl. Chem., 7 (1958) 276.
- [511 ] PEPPARD, D.F., G.W.MASON and I.HUCHER, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 881.
- [512 ] PEPPARD, D.F., G.W.MASON, and S.W.MOLINE, J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1957) 141.
- [513 ] PIERCE, T.B., and P.F.PECK, Analyst, 88 (1963) 217.
- [514 ] BOCHINSKI, J., M.SMUTZ , and F. SPEDDING, U.S.AT. Energy Comission, Report ISC-438.
- [515 ] PEPPARD, D.F., G.W.MASON and J.HUCHER, J. Inorg. Chem., 18 (1961) 245.
- [516 ] PEPPARD, D.F., HORWITZ, E.P., and G.W.MASON, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962) 429.
- [517 ] MYASOEDOV, B.F., Z.K.KARALOVA, L.A.FEDEROV., Translated from Zhurnal Neorganisheskoi Khimii, 28 (1983) 697-701.
- [518 ] KARALOVA, Z.K., L.M.RADIONOVA, Z.I.PHYSHOVA, and B.F. MYASOEDOV, Radiokhimiya, 21 (1979)394.
- [519 ] KARALOVA, Z.K., L.M.RADIONOVA, Z.I.PYZHOVA and B.F. MYASOEDOV, Radiokhimiya, 22 (1980) 107.
- [520 ] PEACOCK, R.D., T.J.R.WEAKLY, J. Chem. Soc. A. (1971) 1836.
- [521 ] SAPRYKIN, A.S., V.L.SHILOV, V.I.SPITSYN, N.N.KROT, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 226 (1976) 853.
- [522 ] MILYUKOVA, M.S., M.N.LITVINA, and B.F.MYASOEDOV, Radiokhimiya, 25 (1983) 706.
- [523 ] MYASOEDOV, B.F., M.S.MILYUKOVA, D.A.MALIVO, YE.V. KUZOVKINA, N.S.VAREZKHKINA, Solv. Extr.and Ion Exchange, 3 (1985) 417.
- [524 ] JEDINÁKOVA, V. and M. KOTYZOVÁ, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 100 (1986) 31-35.
- [525 ] JEDINÁKOVA, V., J. Radioanal. Chem., 80 (1983) 15.
- [526 ] JEDINÁKOVA, V., J.HEJDA, M.FOCHET, Z.DVOKAR, A.A. KOPYRIN, A.A.PROJAJEV and M.A.AFONIN, Sci. Pap. Prague Inst. Chem. Technol.B.28(1983)133.
- [527 ] HSIEN, HSU KWANG, HUANG CHUN HUI, KING TIEN CHU and LI PIAO, Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 3 (1979) 81, 1 (1973) 91.

- [528 ] KWANGHSIEN, HSU, HUANG CHUNHUI, KING TIENCHU and LI PIAOKUO, Intern. Solv. Extr. Conf., Paper 80-82 (1980).
- [529 ] DEGIAN, LI, JI ENYUC, LI HAN and LIN DOOZHI, Scientific Papers on Rare Earth Chemistry, pp. 1-9, Changchun, Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Science Press, China, 1982.
- [530 ] U.S. PATENT *no* 3751553 (1971)
- [531 ] LINDSTROM, BAUER, 7th Rare Earth Research Conference, Coronado, Calif., vol-1, pj.413-423 e US patente 3.294.494
- [532 ] MANCHAND, V.K., and CHANG, C. ALLEN, Anal. Chem. 58 (1986) 2269-2275.
- [533 ] ENSER, DALE D., PAT. S. REYNOLDS and BORHAZ ZAINAL, Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS Meeting (1989), eds. Renato C. Bautista and Morton M. Wong, p. 399.
- [534 ] NAKAGAWA, KAZUHARU and SHOUHICHI OKADA, Anal. Chem. 60 (1988) 2527-2531.
- [535 ] KHALIFA, S.M., N-ZAKAREIA and H.F. ALY, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 125 (1988) 373-379.
- [536 ] CHENG, K.L. and R.H. BRAY, Anal. Chem. 27 (1955) 782.
- [537 ] KARALOVA, Z.K. et al. - Translated from Radiokhimiya, 28 (1986) 47-53.
- [538 ] SHILOH, M., M.GIVON and Y. MARCUS, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 1807-1814.
- [539 ] SHERRY, H.S. and J.A. MARINSKY, Inorg. Chem. 3, (1964) 330-335.
- [540 ] PATEE, D., C. MUSIKAS, A. FAURE, C. CHAEHATY, CEA-Conf. 883, Intern. Solv. Extraction Conference (ISEC 86), München, Alemanha, Sept. 86.
- [541 ] FREISER, HENRY, Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS Meeting (1989), eds., Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 99.
- [542 ] JYOTHI, A., and G.N. RAO, Talanta, 37 (1990) 431-433.
- [543 ] SALE, M-T., M-AHMAD and H. DARUS, Talanta 37 (1990) 757-759.
- [544 ] VOIT, DONALD O., Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong p.
- [545 ] TANG, JIAN and C.M.WAI, Anal. Chem. 58 (1986) 3233-3235.
- [546 ] BUNZIL, J.G.G., H.T. OANH, B. GILLET, Inorg. Chim. Acta, 53 (1981) L 219.
- [547 ] BUNZIL, J.G.G., D.WESSNER, Isr. J. Chem. 24 (1984) 313.
- [548 ] MASAKE, Y., N.H. HIDEYUKI, Anal. Lett. 15 (1982) 1197.
- [549 ] STRZELBICKI, J., BARTSCH, R., Anal. Chem. 53 (1981) 2247.
- [550 ] SPEDDING, F.H. and E.J. WHEELWRIGHT, US. At. Energy Comm. Rept. ISC-637 (1955).

- [551 ] TOMPKINS, E.R., J.X.KHYM. and W.E. COHEN, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2769.
- [552 ] FREILING, E.C., J. AM. Chem. Soc., 77 (1955) 2067.
- [553 ] KETELLE, B.H. and G.E. BOYD, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2800.
- [554 ] MAYER, S.W. and E.R. TOMPKINS, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2866.
- [555 ] POWELL, J.E. and F.H. SPEDDING, US. At. Energy Comm.Rept., ISC-617 (1955).
- [556 ] TOMPKINS, E.R., and S.W. MEYER, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2769.
- [557 ] KUNIN, R. Ion Exchange Resins; 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, London, 1958.
- [558 ] NACHOD, F.C. and J. SCHUBERT, "Ion Exchange Technology, Academic Press, New York, 1956.
- [559 ] Journal of the American Chemical Society, 69 (1947) 2769, 2829, 2836-2874.
- [560 ] HARRIS, D.H., and E.R. TOMPKINS, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2792.
- [561 ] SPEDDING, F.H., et al., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2777, 2786, 2812.
- [562 ] LOVE, B., Wright Air Development Center, WADC Techn. Rept. 57-666, Part II (1959).
- [563 ] MAYER, S.W. and E.C. FREILING, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5647.
- [564 ] CHOPPIN, G.R., B.J. HARVEY and J.G. THOMPSON, J. Inorg. & Nucl. Chem., 2 (1956) 66.
- [565 ] NERVIK, W.E., J. Phys. Chem. 59 (1955) 690.
- [566 ] SPEDDING, F.H., J.E. POWELL and E.J. WHEELWRIGHT, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 2557-2559.
- [567 ] LORIERIS, M.J., and Claudine Lenoir, Compt. Rend. 247 (1958) 468.
- [568 ] POWELL, J.E. and F.H. SPEDDING, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215 (June, 1959) 457-463.
- [569 ] VICKERY, R.C., Journal Chemical Society, (1952) 4357-4363.
- [570 ] FITCH, F.T. and D.S. RUSSEL: Canadian Journal of Chemistry, 29 (1951) 363-371.
- [571 ] HOLLECK, L. and L. HARTINGER: Angewandte Chemie, 66 (1954) 586.
- [572 ] TOMPKINS, E.R., J.X. KHYM and W.E. COHN, Journal of American Society, 69 (1947) 2769.
- [573 ] SPEDDING, F.H. and J.E. POWELL, Chem. Eng. Progr., Symposium Sr. 50, (1954) 7-15.
- [574 ] LORIERIS, J. and D. CARMINATI, Compt. rend. 237 (1953) 1328-1330.
- [575 ] HOLLECK, L. and L. HARTINGER, Angew. Chem. 68 (1956) 411-412.
- [576 ] WOLF, L. and J. MASSONE, Chem. Tech. (Berlin) 10 (1958) 290-299.

- [577] BRUNISHOLZ, G., *Chimica (Milan)* **12** (1958) 180.
- [578] KRUMHOLZ, P., K. BRIL, J. BEHMOEIRAS, F. GOTTDENKER, F.W. LIMA, *Proc. Second United Nations Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, A/CONF. 15/p/249, Brazil, 40p* (1958).
- [579] SPEDDING, F.H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2349.
- [580] SPEDDING, F.H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2354.
- [581] SPEDDING, F.H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4840.
- [582] SPEDDING, F.H. et al., J.E. POWELL, *Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs., Trans.* **200** (1954) 1131.
- [583] YIA, V.K. and J. LORIERIS, *Canad. J. Chem.* **237** (1953) 1413.
- [584] TOPP, N.E., *Chem. and Ind.* **45** (1956) 1320.
- [585] NODDACK, W., *Chem. Techn.* **10** (1958) 586.
- [586] MASSONE, J., *Chem. Techn.* **10** (1958) 591.
- [587] SCHWARZENBACK, G. et al., *Helv. Chim. Acta* **37** (1954) 937.
- [588] ABRÃO, A., *Publicação IEA-311* (1973).
- [589] BRUNISHOLZ, G., *Helvetica Chimica Acta, XI, Fasciculus VI*, 211 (1957) 2004-2007.
- [590] MARSH, J.K., *J. Chem. Soc.* (1957) 978.
- [591] HAGIWARA, ZENZI, *The Journal of Physical Chemistry*, **73** (1969).
- [592] HAGIWARA, ZENZI, Akira Banno, Akira Kamei, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **3** (1969) 3295-3301.
- [593] POWELL, J. E. and F.H. SPEDDING, *Chem. Engng. Progr., Symp. Ser. n° 24*, **55** (1959) 101.
- [594] PREOBRAZHENSII, B.K., A.V. KALYAMIN and O.M. LILOVA, *Radiokhimiya*, **239** (1960).
- [595] NODDACK, W. and G. OERTEL, *Z. Elektrochem.*, **61** (1957) 1216.
- [596] HAMAGUCHI, H., R. KURODA, N. ONUMA, *Talanta* **10** (1963) 120.
- [597] SMITH, H.L. and D.L. HOFFMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 243.
- [598] ASHER, D.R., R-D. HANSEN, A.H. SEAMSTER, H.SMALL and R.M. WHEATON, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **1** (1962) 52.
- [599] LORIERIS, J. and TUESNU, J., *Compt. rend.* **239** (1955) 1643.
- [600] WHELLWRIGHT, E.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 3287-3293
- [601] POWELL, J.E., in the "Rare Earths" (Edited by F. H. Spedding and A.H. Daane), Wiley, New York (1961).

- [602] WHELLWRIGHT, E.J. and T.R. MYERS, United States Atomic Energy Commission Unclassified Rept. BNWL-69 (1965).
- [603] TENIGUCHI, V.T., Q.W. DOTY and C.H. BYERS, *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 147.
- [604] Unocal Molycorp Product Data Price Schedule, Molycorp, 709 Westchester Avenue, White Plains, New York, 10604.
- [605] SCOTT, C.D., R.D. SPENCE and W.G. SISSON, *J. Chromatogr.* **126** (1976) 381-400.
- [606] BAGOVICH, J.M. and W.G. SISSON, *Resour. Convers.*, **9** (1982), 219-229.
- [607] BAGOVICH, J.M., C.H. BYERS and W.G. SISSON, *Sep. Sci. Technol.*, **18** (1983) 1167-1191.
- [608] TANIGUCHI, V.T., G.L. TILLEY and A.W. DOTY, Disclosure of invention, C.N. 86 152, Unocal. Science & Technology Division, Unocal Corporation, 376 S. Valencia Ave., Brea, CA 92621, 25 June 1986.
- [609] MARCUS, Y. and F. NELSON, *J. Phys. Chem.* **63** 77. (1959)
- [610] SABBARAMAN, P.R., K.S. RAJAN and J. GUPTA, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 301*, (1959) 261-266.
- [611] GALKINA, L.L., *Radiokhimiya*, **9** (1967) 116.
- [612] CROCK, J.G., F.E. LICHTER, G.O. RIDDLE and C.L. BEECH, *Talanta* **33** (1986) 601.606.
- [613] ZAKAREIA, N., S.M. KHALIFA, M. NOFAL and H. EL ALY, *Radiochimica Acta*, **47** (1989) 229-233.
- [614] PURUSHOTTAM, A. and B.S.V.R. RAO, *Analyst*, **75** (1950) 555.
- [615] WALD, M., *MONATSH* **92** (1961) 605.
- [616] MINCZEWSKI, J. and R. DYBCZUNSKI, *J. Chromatogr.* **7** (1962) 568.
- [617] MINCZEWSKI, J. and DYBCZYNSKI, Polish Academy of Science, *Instit. of Nuclear Research, Report 229/VIII* (1961).
- [618] HUFFMAN, E.H. and R.L. OSWALT, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 3323 (1950).
- [619] KOLOSOVA, G.M. and M.M. SENYAVICH, *Chem. Abstr.* **54** (1960) 20,611h.
- [620] EDGE, R., *J. Chromatogr.* **6** (1961) 452.
- [621] SAITO, N., and T.SEKINE, *Nature*, **180** (1957) 753.
- [622] EDGE, R.A., *J. Chromatog.* **5** (1961) 526.
- [623] DANON, J., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **5** (1958) 237.
- [624] SURES, J.P., Jr., and G.R. CHOPPIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4** (1957) 62.
- [625] ICHIKAWA, F., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34** (1961) 183.

- [626 ] ALMEIDA, I.G. and J. DANON, Anais Assoc. Bras. Química, 19 (1960) 133, Chem. Abstr. 56 (1962), 9501b.
- [627 ] WODKIEWICZ, L., R. DYBCZYSKI, J. Chromatog. 32 (1968) 394.
- [628 ] SCHROBILGEN, C.J., and C.E. LANG, J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 3127-3130.
- [629 ] THOMPSON, L.C., J. Inorg. Chem. 1 (1962) 490  
63 (1985) 978-986.
- [630 ] HERING, R., Z. Chem. 12 (1962) 374.
- [631 ] ENSOR, DALE D., GARY, R. McDONALD and C. GREG PIPPIN, Anal. Chem. 58 (1986) 1814-1816
- [632 ] HUANPANG, ZHONG, Acta Chimica Sinica, 24 (1958) 274.
- [633 ] KEMIN, LIAO, Acta Chimica Sinica, 34 (1) (1976) 59.
- [634 ] JIA, ZHANG, Applied Chemistry, 1 (1975) 69.
- [635 ] DAREN, LING et al., Chemical J. of Chinese Universities, 2 (1981) 1.
- [636 ] ZHUPO, HUANG et al., Chemical J. of Chinese Universities, 2 (4) (1981) 40.
- [637 ] SALEH, F.A., Zeitschrift für anorganisch und allgemeine Chemie., Band 347, (1966).
- [638 ] PILKINGTON, E.S. and A.W. WYLLIE, J. Appl. Chem. 2 (1952) 265.
- [639 ] IMRE, Z. Anorg. Allg. Chem., 164 (1927) 214.
- [640 ] BOCK, R. and E. BOCK, Z. Anorg. Allg. Chem. 263 (1950) 146.
- [641 ] GLENDENIN, L.E., K.F. FLYN, R.E. BUCHANAN and E.P. STEINBERG, Anal. Chem. 27 (1955) 59.
- [642 ] CHUNG, K.S. and J.P. RILEY, Anal. Chim. Acta 28 (1963) 1.
- [643 ] WARF, J.C., J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949) 3257.
- [644 ] YALLI, M. KIZIL and A.J.E. WELCH, Journal of the Less-Common Metals, 127 (1987) 137-145.
- [645 ] RIC New, dec. 1987.
- [646 ] Mining Magazine, Sept. 1987, p. 197.
- [647 ] FERRANTE, Maurizio - Materiais Magnéticos Permanentes Baseados em Terras-Raras, Conferência IPEN, fev. (1988).
- [648 ] RIC News, Sep. 1, 1985, vol. XX nr. 3.
- [649 ] VIYAYAN, S., A.J. MELNYK, R.D. SINGH and K. NUTALL; Mining Engineering Jan. 1989 pp.13-18.
- [650 ] Mining Magazine, dez. 1987, pp.521.

- [651 ] Mining Journal, 309, nr. 7949, pp. 519.
- [652 ] RIC News, Dec. 1, 1989, vol. XXIV, nr. 4.
- [653 ] APLAN, F.F., Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS annual Meeting (1989), eds., Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp.15.
- [654 ] LIDDELL, D.M., Handbook of Nonferrous Metallurgy, vol.2, Second Ed., New York, N.Y.: McGraw-Hill, (1945) 680-705.
- [655 ] JOHNSON, N.L., DECO Trefoil, 30(4) (Aug, Sept, Oct. 1966) 9-16.
- [656 ] FUERSTENAU, D.W. and PRADIP, Flotation Heute, Heft 48, GDMB, Clausthal-Xellerfeld, Fed. Rep. Ger (1986) 19-38 (in English).
- [657 ] ANON, Unpublished, Molycorp Information Circular, AIME Field Trip, Feb. 1980.1.
- [658 ] HEDRICK, J.B., Minerals Facts and Problems, 1985, U.S.B.M. Bull. nr. 675, ed. Staff U.S.B.M. (Washington, DC, US Govt. Ptg Off., 1985) 647-664.
- [659 ] McKEOWN, F.A. and H. KLAMIC, U.S.G.S. Bull. 1046B (Washington, DC: U.S. Govt. Ptg. Off., 1959) 9-23.
- [660 ] ATSCHULLER, Z.S., S. BERMAN and F. CUTTITTA, U.S.G.S., Prof. Paper 575B (Washington, DC, US Govt. Ptg. Off., 1967) B1-B9.
- [661 ] BAUTISTA, R.G., J. Metals, 40 (1988) 21.
- [662 ] HABASHI, F., F.T. AWADALLA and M. ZAILAF, J. Chem. Tech. Biotechnol. 36 (1986) 259-267.
- [663 ] GASTO, M.G., Y-O HOH, M. SMUTZ and R. G. Bautista, IEC Proc. Des. Dev. 12(4) (1973) 432-437.
- [664 ] HOH, Y-C. and R.G. BAUTISTA, IEC Proc. Des. Dev., 18(3)(1979) 446-453.
- [665 ] SWAMINATHAN, T.V., V.R. Nair and C.V. JOHN, Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS Annual Meeting, (1989) eds., Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 207.
- [666 ] CALLOW, R.J. - The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium (Pergamon Press, 1967) 59.
- [667 ] MISHRA, S.L., K.S. KOPPIKAR and T.K.S. MURTHY, Report UED/ 87/1, Uranium Extraction Division, 1987.
- [668 ] ACS Symposium Series 164 (1981) 135-166.
- [669 ] KREMERS, HOWARD E., Journal of Chemical Education, 62 nr.8, Aug. 1985.
- [670 ] POWELL, BOB R., RAYMOND L. BLOINK and CAROLYN C. BICKEL, J. Am. Ceram. Soc., 71 (2)-C-104-C-106 (1988).
- [671 ] MASDIYASNY, K.S., J. Am. Ceram. Soc., 54/10/ (1971) 479-483.

- [672 ] ALVERO, R., J. A. ODRIOZOLA, J.M. TRILLO and S. BERNAL, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 87-91 (1984).
- [673 ] FIERRO, J.L.G., S. MENDIOROZ and A.M. OLIVAN, J. Colloid Interface Sci., 107/1/ (1985) 60-69.
- [674 ] SUDHAKAR, C. and M.A VANICE, J. Catal. 95 (1985) 227-243.
- [675 ] COURTHY, Ph., H. AJOT, CH. MARCILLY, B. BELMON, Powder Technol. 7 (1973) 21-38.
- [676 Rare Earths-the Lean and Hungry Industry, C & E N Special Report, C & E N, May, 1965
- [677 ] MOELLER, T., Dean F. MARTIN, Larry C. THOMPSON, Ricardo FERRÚS, William J. RANDALL and Gerald R. FLISTEL, Chem. Reviews, 65 (1965) 1-49.
- [678 ] WEAVER, B. Anal. Chem., 26 (1954) 476.
- [679 ] BRUNISHOLZ, G., Chimia, 11 (1957) 97.
- [680 ] BRUNISHOLZ, G., and COHEN, R., Helv. Chim. Acta. 41 (1958) 188.
- [681 ] BRUNISHOLZ, G. and RANDIN, M., Helv. Chim. Acta, 41 (1958) 195.
- [682 ] BRUNISHOLZ, G., Helv. Chim. Acta, 38 (1955) 455.
- [683 ] GREENTHE, I., J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 360.
- [684 ] MARSH, J.K., J. Chem. Soc., 1819 (1950).
- [685 ] MARSH, J.K., J. Chem. Soc., 1461 (1951).
- [686 ] MARSH, J.K., J. Chem. Soc., 3057 (1951).
- [687 ] MARSH, J.K., J. Chem. Soc., 4804 (1952).
- [688 ] VICKERY, R.C., J. Chem. Soc. (1951) 1817.
- [689 ] ZHUANDIAN, Zhou, J. Chinese Rare Earth Society, 1 (1983) 1.
- [690 ] JIAZUAN, NI, J. Chinese Rare Earth Society 1 (1983) 6.
- [691 ] FISCHER, W. G. BRAUNE, W. DIETZ, G. JUBERMAN, C. CRAUSE, K. NIEMANN and G. SIEKMEIER, ANGEW. Chem. 66 (1954) 317.
- [692 ] ROWLANDS, D.L.G., J. Inorg. Chem. 29 (1967), 809-814.
- [693 ] VICENTINI, G., ZINNER, L.B., da SILVA and P.O. DUNSTAN, Lanthanide Actinide Res., 1:143-150 (1985).
- [694 ] VICENTINI, G., L.R.E. CARVALHO e P.O. DUNSTAN, Lanthanide Actinide Res., 1:49-55 (1985)
- [695 ] KILBOURN, BARRY T., Journal of the Less-Common Metals, 126 (1986) 101-106.
- [696 ] SCHERZER, JULIUS, Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong, pp. 317.

- [697 ] KOMAREWSKY, V.I., Industrial and Engineering Chemistry, 49 (1957) 264-265.
- [698 ] DAY, A.R., J. Phys. Chem., 144 (1929) 231.
- [699 ] HOPKINS, B.S., TAEBEL, U.A., Trans. Electrochem. Soc., 71 (1937) 397.
- [700 ] LOWDERMILK, F.R., A. R. DAY, Trans. Electrochem. Soc. 52 (1930) 3535.
- [701 ] PETERSON, J., A. R. DAY, Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 1276.
- [702 ] RIENACKER, C., Z. Anorg. Chem. 258 (1949) 280; 262 (1950) 81.
- [703 ] SNOW, R.D., KEYES, D.B., Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 561.
- [704 ] Nuclear Fuel, June 22 (1981).
- [705 ] China Rare Earth Information Centre, n° 4, (1987), Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou, Inner Mongolia, China.
- [706 ] TANG D-X et al., J. Rare Earths, 10 (1992) 66-71.
- [707 ] KRUMHOLZ, P., Symposium on Rare Earth Metals, Indian Institute of Metals, Bombay, Dec. (1957), 78; Rev. Sci. Instr. 22, (1951) 362.
- [708 ] KRUMHOLZ, P., K. BRIL, S. BRIL, J. BEHMOEIRAS, F. GOTDENKER E F.W. LIMA, Proc. 2<sup>nd</sup> U.N. Intern. Cont., A/Conf. 15/P/249 (1958).
- [709 ] VICKERY, R.C., J. Chem. Soc., 2506 (1949).
- [710 ] MOELLER, T. and N. FOGEL, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 4481.
- [711 ] CONNICK, E.R and S.W. MAYER, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 1176.
- [712 ] HALL, K.W., J. Chem. Soc., 2409 (1955).
- [713 ] de FREITAS, C. OCTÁVIO - Sugestão do nome goianita e outras informações pessoais.
- [714 ] WHEELWRIGHT, E.I., F.H. SPEDDING and G. SCHWARZENBACH, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 4196; G. SCHWARZENBACH, R. GUT A D.G. ANDEREGG, Helv. Chim. Acta, 37 (1954) 937.
- [715 ] BUNSEN, R., Ann., 86 (1953) 285.
- [716 ] BLUMENFELD, I., A.P. 2.327.992 (1939).
- [717 ] BRIL, K.J. et P. KRUMHOLZ, Patente n. 1.207.953 (1960) França.
- [718 ] KRUMHOLZ, P. et K.J. BRIL, Patente n. 1.207.954 - Perfectionnements apportés aux précédés de séparation de l'yttrium d'avec les autres éléments des terres rares, par échange d'ions.
- [719 ] AMORIM, H.A.L. e ROBERTO LOIOLA DA SILVA, II Simpósio sobre metais não-ferrosos, São José dos Campos, 27-29 set. 1971.
- [720 ] Química e Derivados, n.61, nov. 1970, pp.110.

- [721 ] SILVA, ROBERTO LOIOLA - Adm. Prod. Monazita (APM), S. Paulo, 1971 - Breve estudo sobre a recuperação de TR, Th, U e Ta-Nb de uma samarskita procedente de Governador Valadares, M.G.
- [722 ] RAIMANN, EGON - XXI Reunião da SBPC, Julho 69, Porto Alegre.
- [723 ] ABRÃO, A. Publicação IEA nº 46 (1961).
- [724 ] ABRÃO, A. Publicação IEA 217 (1970).
- [725 ] CAZOTTI, R.I. e ALCÍDIO ABRÃO, Publicação IEA 294 (1973).
- [726 ] CAZOTTI, R.I., e ALCÍDIO ABRÃO, Publicação IEA 295 (1973).
- [727 ] BOCK, R. and E. BOCK, Z. anorg. chem., 263 (1950) 146.
- [728 ] UMEDA, KIYOE e ALCÍDIO ABRÃO, Publicação IEA 382 (1975).
- [729 ] BRITO, JOÃO DE, A.R. LORDELLO e ALCÍDIO ABRÃO, Publicação IEA 415 (1976).
- [730 ] FRIEDMANN, R.A.R. LORDELLO e A. Abrão, Publicação IEA 405 (1978).
- [731 ] LORDELLO, A.R., A. ABRÃO e R.P. GOMES, Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels, FRG, 1978.
- [732 ] LORDELLO, A.R., "Det. espectroquímica dos elem. lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico", Diss. Mestrado, USP, 1972.
- [733 ] DANTAS, E.E. KEIKO E A. ABRÃO, Anais da Assoc. Bras. Química 33 (1-4), (1982) 43-46.
- [734 ] LORDELLO, A. R. e ALCÍDIO ABRÃO, Det. espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio após separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico, Publicação IPEN 6 (1979).
- [735 ] FÁVARO, DEBORA I.T. e LAURA T. ATALLA, Anais Assoc. Bras. Química, 33, (1-4) 75-83, (1982).
- [736 ] MODENESI, C.R. E ALCÍDIO ABRÃO, Anais VIII Simpósio Anual da ACIESP, Publ. ACIESP nº 44-1 (1984) 74-86.
- [737 ] MODENESI, C.R. e ALCÍDIO ABRÃO, Anais VIII Simpósio Anual ACIESP, Public. ACIESP nº 44 (1984) 87-93.
- [738 ] CARVALHO, FÁTIMA MARIA, L. TOGNOLI ATTALA, Alcídio ABRÃO, Anais do X Simpósio Anual ACIESP, Publicação ACIESP 50 (1986) 21-31.
- [739 ] QUEIROZ, C.A. da SILVA e Alcídio ABRÃO, Anais X Simpósio Anual da ACIESP, Publicação ACIESP 50 (1986) 33-49.
- [740 ] KUADA, T. AKICO e HARKO T. MATSUTA, Anais X Simpósio Anual ACIESP, Publicação ACIESP 50 (1986) 63-87.

- [741 ] PIRES, M.A. FAUSTINO e ALCÍDIO ABRÃO, Anais XIV Simpósio Anual da ACIESP, Publ. ACIESP 68 (1989) 141-155.
- [742 ] QUEIROZ, C.A.S. e Alcídio ABRÃO, Anais XIV Simpósio Anual da ACIESP, Publ. ACIESP 68 (1989) 157-189.
- [743 ] ABRÃO, A. Anais VI Simpósio Anual da ACIESP, 36-1 (1982) 72-109.
- [744 ] MATTOS, M.C., Publ. IEA 166 (1968)
- [745 ] ZIMMERMAN, R.; MARTINS, O.; ABREU, M., MATTOS, M., Publ. IEA-51 (1962).
- [746 ] PENTEADO FILHO, A.C. e SANCHEZ, W., Public. IEA-174 (1968).
- [747 ] KUPPERMANN, A., Public. IEA-40 (1960)
- [748 ] DIAS, M.S., Public. IEA-DT-87 (1978).
- [749 ] CALDAS, L.V.E. e MAYHUGH, M.R., Public. IEA-426 (1976).
- [750 ] LEITE, A.M.P., Public. IEA-DT-103 (1978).
- [751 ] SANTOS, E.N. Public. IEA-DT-104 (1979).
- [752 ] TOMIDA, E.K., Public. I.Q. USP (1975).
- [753 ] ATALLA, L.T., Public. EPUSP (1970).
- [754 ] SILVA, D.I.E., Public. IEA-DT-113 (1978).
- [755 ] PUSCHELL, C.R., Public. IQ. USP (1971).
- [756 ] SAIKI, M. Public. IQ. USP (1975).
- [757 ] UMEDA, K. e ABR/ AO, A., Public. IEA-395 (1975).
- [758 ] BRIL, K., L. FEDERGRÜN E A.S. LOURENÇO, Public. IEA-116 (1965).
- [759 ] ZINNER, L.B. - Anais VI Simpósio Anual da ACIESP, Public. ACIESP-36-1 (1982).
- [760 ] VICENTINI, G. E T. TAMURA, Public. ACIESP 36-1 (1982).
- [761 ] STUCCHI, R. BERWERTH, M. de SOUZA E A.M. CALINDO MASSABNI, Public. ACIESP 36-1 (1982).
- [762 ] ZINNER, L.B., Public. ACIESP 36-1 (1982).
- [763 ] QUEIROZ, C.A. DA SILVA, S.P. SOOD e A. ABRÃO, Public. ACIESP 36-1 (1982) 200-224.
- [764 ] PAVANIN, LUIS ALFREDO, E. TFOUNI e O.A. SERRA, Public. ACIESP 36-1 (1982) 225-244.
- [765 ] CARVALHO, R. Dissert. Mestrado, I.Q.USP (1988).
- [766 ] TOMA, H.E. e F. TADEU P. LELLIS, Public. ACIESP 36-1 (1982) 264-276.
- [767 ] OSÓRIO, V.K. LAKATOS, M. LOURDES FEITOSA, Public. ACIESP 36-1 (1982) 277-293.



- [768 ] RIELLA, H.G., R. MENEZES, J.A.B. SOUZA E R.A. NOGUEIRA, Anais do II Congr. Geral Energia Nuclear, vol. 3 (1988) 349.
- [769 ] SAIKI, Mitiko, Anais do II Congresso Geral Energia Nuclear, Vol. 3, (1988) 395.
- [770 ] FIGUEIREDO, ANA M. GRACIANO, Anais II Congresso Geral Energia Nuclear, Rio de Janeiro, vol. 3 (1988) 405.
- [771 ] QUEIROZ, C.A. SILVA e A. ABRÃO, XXIV Congresso Bras. Química, S. Paulo out. 1983.
- [772 ] CAIRES, A.C.F. - Diss. Mestrado, IPEN, 111 pp., (1985).
- [773 ] ABRÃO, A. Public. IEA-51 (1962).
- [774 ] LOBÃO, A. S. TOMÉ, Diss. Mestrado, IEA (1979).
- [775 ] CARNEIRO, C.C.P.S., JUDITH F. RODRIGUES, Química Nova, Jan. 1984, pp.47-48.
- [776 ] PASCHOAL, J.O.A., DOLORES R. RICCI, A.R. MATTOS CASTRO - Projeto Terras-Raras no IPEN, 1º relatório, dez., 1987.
- [777 ] MORAES, NOEMIA M. PEREIRA, MAURÍCIO HIROMITSU KAKAZU e S.S. SUBBA IYER 1º Congr. Bras. Geoquímica, vol. 2, p.303-310 (1987).
- [778 ] DIAZ, M., S.S.S. IEYER, M.H. KAKAZU e L.C. de P. REINO, 1º Congr. Bras. Geoquim., vol. 2, (1987) 275-290.
- [779 ] RICCI, DOLORES RIBEIRO, S.M. CCUNHA M.R. PINHEIRO PEREIRA, SOLANGE DA SILVA, V. USSUI, A.R. MATTOS CASTRO, JÚLIA S.M. NOBRE, J.O.A. PASCHOAL, Estudos de fracionamento do carbonato de didímio por extração líquido-líquido, IPEN, 1988.
- [780 ] DANTAS, E.S. KEIKO, Dissert. Mestrado, IPEN, 1990, 125 pp.
- [781 ] SILVA, CONSTÂNCIA PAGANO G. DA, Tese Dout. IQ-USP, 1974, 83 pp.
- [782 ] UMEDA, KIYOE - Tese Dout., I.Q. USP, T. 14348 (1976), 101 pp.
- [783 ] BARNARD, R.L. and C.J. RODDEN, Collected Papers, 39, June 1946.
- [784 ] ISMAIL, A.M. and H.F. HARWOOD, Analyst 62: 185 (1937).
- [785 ] SHORT, H.G. and W.L. DUTTON, Report BR-142, Oct. 9, 1942.
- [786 ] HOFFMANN, J.I.H. and K.D. FLEISHER, Report A-126, March, 1942.
- [787 ] MILLER, H.J. and H.A. YOUNG, Report CD-438, June 16, 1944.
- [788 ] SPEDDING, F.H. et al., J. Am. Chem. Soc. 69, 2777 (1947).
- [789 ] RODDEN, C.J., J. Research Natl. Bur. Standards, 26:557 (1941).
- [790 ] SANDELL, E.B. Colorimetric Determination of Traces of Metals; Interscience Publisher, In., New York, 1944.
- [791 ] CROUTHAMEL, C.E. and D.S. MARTIN, Jr. J. Am. Chem. Soc., 72, 1382 (1950).

- [792 ] CROUTHAMEL, C.E. and D.S. MARTIN, Jr., U.S. At. Energy Comm., Rept. ISC-88 (1950).
- [793 ] SARVER, L.A. and P.H.M. - P. BRINTON, J. Am. Chem. Soc., 49, 943 (1927).
- [794 ] OSBORN, G.H., 22 (1950) 1372. Analyst, 73 (1948) 381.
- [795 ] WILLARD, H.H., Anal. Chem. 22 (1950) 1372.
- [796 ] POPOW, A.J., W. WENDTLANDT, Anal. Chem. 26 (1954) 883.
- [797 ] CHARLES, R.G., A. PERROTTO, Anal. Chim. Acta, 30 (1964) 131.
- [798 ] BRINTON, P.H.H.P. and C. JAMES, J. Am. Chem. Soc., 41 (1919) 1080.
- [799 ] BOLDRIDGE, W.F. and D.N. HUME, Report CC-2845, June 30, 1945.
- [800 ] CARNEY, R.J. and E.D. CAMPBELL, J. Am. Chem. Soc., 36 (1914) 1134.
- [801 ] JUSTEL, B., Die Chemie, 56 (1947) 157.
- [802 ] MEYER, R.J., Z. Anorg. Chem., 71 (1911) 65.
- [803 ] CLINCH, J., and E.A. SIMPSON, Analyst, 82 (1957) 258.
- [804 ] FRITZ, J.S., RICHARD, M.J. and LANE; W.I. Anal. Chem. 30 (1958) 1776.
- [805 ] ONISHI, H. and C.V. BANKS, Talanta, 10 (1963) 399.
- [806 ] ONISHI, H. H. NAGAI and T. TOITA, Anal. Chim. Acta, 26 (1962) 528.
- [807 ] SHIBATA, S., Anal. Chim. Acta, 28, 388 (1963).
- [808 ] TONOSAKI, K. and M. OTOMO, Bull. Chem. Soc. Japan, 35 (1962) 1683.
- [809 ] BHAT, A-Ni and O.F. DAHLINGER, Can. J. Chem. 37 (1959) 91.
- [810 ] KRAUS, K.A. and F. NELSON, Am. Soc. Testing Materials Spec. Techn. Publ. n° 195 (1958).
- [811 ] NAGLE, R.A. and T.K.S. MURTHY, Analyst, 84 (1959) 37.
- [812.] BRONIC, J. and B. SUBOTIC, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 100 nr. 1 (1986) 91-101.
- [813 ] SHERMAN, J.D., in Ion Exchange for Pollution Control, vol. II, C. Calmon and H. Gold (Eds.), CRC Press Inc., Boca Raton, 1979, pp.227.
- [814 ] BRECK, D.W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974, p. 531.
- [815 ] SHERRY, H.S., J. Colloid Interface Sci., 28 (1968) 288.
- [816 ] TONG, C., Z.L. SHAN and P.L. ZHU, Chromatographia, 27 (1989) 718.
- [817 ] SHUHENG, YAN; LIN FA; ZHANG HONGDI, LI XUELIANG, ZHANG SHULAN - Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 124 (1988) 187-195.
- [818 ] RITZMAN, R.L. et al., J. Inorg. Nuclear Chem., (1966) 28, 2758.

- [819 ] ROBARDS, KEVIN, SALLY CLARKE, EMILIOS PATSALIDES, *Analyst*, 113 (1988), 1757-1779.
- [820 ] LEDERER, M., *Compt. Rend.* 236 (1953) 1557.
- [821 ] JOHNSON, O.H., and H.H.KRAUSE, *Anal. Chim. Acta* 11 (1954) 128.
- [822 ] DANON, J. and M.C. LEVI, *J. Chromatog.* 3 (1960) 193.
- [823 ] LAUER, R.S. and N.S. POLUEKTOV, UDC 543.544; 543.70 - Translated from *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 19 (1964) 199-201.
- [824 ] SATO, J.; H. DIAMONT, W.M. NORRIS and H: STRAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6154.
- [825 ] LEDERER, M., *Nature*, 176 (1955) 402.
- [826 ] POLLARD, F.H.; J.F.W. MCONIRE and H.M. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 4730 (1952).
- [827 ] POLLARD, F.H.; J.F.W. MCONIRE and H.M. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, 3435 (1954).
- [828 ] CERRAI, I.E.; TESTA, C. and TRIULZI, C., *Energie Nucl.* 9 (1962) 193; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 6654.
- [829 ] PIERCE, T.B. and PECK, P.F., *Nature*, 194 (1962) 84.
- [830 ] PIERCE, T.B. and PECK, P.F., *Nature*, 195 (1962) 597.
- [831 ] FIDELIS, I. and SIEKIERSKI, J., *J. Chromatog.*, 5 (1961) 161.
- [832 ] SIEKIERSKI, S., AND I. FIDELIS, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 60.
- [833 ] MARTYNIENKO, L.I. G.K. EREMIN and A.I. KAMANEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 1217 (1959).
- [834 ] KUNISHIGE, NIGASHI, YOSHIZO MIYAKE, OSAWA KOGYO Gijutsu Shikenjo Kiho, 23 (1972) 147-152 (in japanese).
- [835 ] SHIH, JENG-SHANG, LIN-MEY TSAY and SHAW-CHII WU, *Analyst*, 110 (1985) 1387-1390.
- [836 ] SAIKI, M., M.J.C. NASTASI e F.W. LIMA, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 64 (1981) 83-116.
- [837 ] LERNER, M.W. and L.J. PINTO, *Anal. Chem.* 31 (1959) 549.
- [838 ] TYUNG, Dokim, N.A. LEBEDEV, NGUYEN Guim Mai, NGUYEN Kong Chang, V.A. Chalkint, Translated from *Radiokhimiya*, 26 (1984) 210-214.
- [839 ] NIKITIN, M.K., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 148 (1963) 595-597
- [840 ] WENDLANDT, W.W., *Science*, 125 (1957) 1042.
- [841 ] WENDLANDT, W.W. and D.W. Hayes, *Science*, 126 (1957) 451.
- [842 ] WENDLANDT, W.W. and R.G. SEWELL, *Anal. Chim. Acta*, 21 (1959) 94.

- [843 ] RINEHART, R.W., *Anal. Chem.* 26 (1954) 1820.
- [844 ] BANKS, C.V., J.L. SPOONER and J.W. ÓLAUGHLIN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1894.
- [845 ] FRITZ, J.S., M.J. RICHARD and W.J. LANE, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1776.
- [846 ] KUTEINIKOV, A.F., ZAVODSKAYA, *Lab.* 24 (1958) 1050.
- [847 ] KUSNETSOV, V.I., *Compt. Rend. Acad. Sci. (USSR)* 31 (1941) 898.
- [848 ] KUSNETSOV, V.I., *J. Gen. Chem. (USSR)*, 14 (1944) 914.
- [849 ] KOLTHOFF, I.M. and R. ELMQUIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 1217.
- [850 ] BOISBAUDRAN, P.E. *Locoq de, Compt. Rend.* 100 (1885) 605.
- [851 ] LAWSON, A. and E.W. BALSON, *J. Chem. Soc.*, 138 (1935) 362
- [852 ] BILTZ, W. and F. ZIMMERMANN, *Ber.* 40 (1907) 4979.
- [853 ] KOMAROWSKY, A.S. and S.M. KORENMANN, *Mikrochemie*, 12 (1932) 211.
- [854 ] LINZ, A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15 (1943) 459.
- [855 ] SMITH, G.W., F.L. MOORE, *Anal. Chem.* 29 (1957) 448.
- [856 ] DE, A.K., M. STRIPAD, *Anal. Chem.* 32 (1960) 478.
- [857 ] ONISHI, HIROSHI et al., *Anal. Chem.* 35 (1963) 1887.
- [858 ] LYTLLE, F.W. and H.H. Heady, *Anal. Chem.* 31 (1959) 809.
- [859 ] LYTLLE, F.W.; J.I.BOSTFORD and H.A.HELLER, *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* 5378 (1957).
- [860 ] LIEBHAFSKY, H.A.; H.G. PFEIFFER, E.H.WINSLOW, P.D.ZEMANY, *X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, London, p.312.
- [861 ] HEIDEL, R.H. and V.A. FASSEL, *Anal. Chem.* 30 (1958) 176.
- [862 ] KURODA, R., M.ADACHI and K. OGUMA, *Chromatographia*, 25 (1988).
- [863 ] AVENS, L.R., P.G. ELLER, L.R. ASPREY, K.D. ABNEY and S.A.KIRKEAD, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 123 (1988) 707-712.
- [864 ] DUVAL, C., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, New York, 1953, pp.400-416.
- [865 ] WENDLANDT, W.W., *Anal. Chem.*, 30 (1958) 58.
- [866 ] WENDLANDT, W.W., *Anal. Chem.*, 31 (1959) 408.
- [867 ] WARF, J.C., *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 3257.
- [868 ] HONIG, J.M., Dept. of Chem., Purdue Univ., Air Force Office of Scientific Research, Report AFOSR-TN-88-87 (1958).
- [869 ] FERGUSON, R.E.; E.D. GUTH AND L. EYRING, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3890.

- [870 ] MARSH, J.K., J. Chem. Soc., (1946) 15.
- [871 ] HARDWICK, T.J. and E. ROBERTSON, Can. J. Chem., 29 (1951) 818.
- [872 ] HARDWICK, T.J. and E. ROBERTSON, Can. J. Chem., 29 (1951) 828.
- [873 ] WADSWORTH, E., F.R. DUKE and C.A.GOETZ, Anal. Chem. 29 (1957) 1824.
- [874 ] AUTIE, G., Bull. Soc. Chim., 41 (1927) 1535.
- [875 ] LENHER, V. and C.C. MELOCHE, J. Am. Chem. Soc., 38 (1916) 66.
- [876 ] MEYER, R.J. and A. SCHWEITZER, Z. Anorg. Chem. 54 (1907) 104.
- [877 ] KNORRE, G.V., Z. Angew. Chem. 10 (1897) 717.
- [878 ] KNORRE, G.V., Ber. deut. Chem. Ges., 33 (1900) 1924.
- [879 ] WILLARD, H.H. and P. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 1379.
- [880 ] FURMAN, N.H., J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 761.
- [881 ] METZGER, F.J., J. Am. Chem. Soc., 31 (1909) 523.
- [882 ] WALDEN, G.H., Jr., L-P. HAMMETT and R.P. CHAPMAN, J. Am. Chem. Soc., 55 (1933) 2649.
- [883 ] LANG, R. and J. ZWERINA, Z. Anal. Chem., 91 (1933) 5.
- [884 ] WILLARD, H.H. and P. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 1372.
- [885 ] WILLARD, H.H. and P. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 55 (1933) 3260.
- [886 ] BANERJEE, P.C., J. Indian Chem. Soc., 15 (1938) 475.
- [887 ] VICKERY, R.G., J.S.C.I. 67 (1948) 333-335.
- [888 ] WILLARD, H.H. and P. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 1379.
- [889 ] KINUNEN, J. and B. WENNERSTRAND, Chemist Analyst, 46 (1957) 92.
- [890 ] KORBL, J. and R. PRIBIL, Chemist Analyst, 45 (1956) 102.
- [891 ] KORBL, J., R. PRIBIL and A. EMR, Chem. Listy, 50 (1956) 1440.
- [892 ] FRITZ, J.S.; R.T. OLIVER and D.J. PIETRYZK, Anal. Chem., 30 (1958) 111.
- [893 ] BIEDERMANN, W. and G. SCHWARZENBACH, Chimia, underline2 (1948) 56.
- [894 ] BRUNISHOLZ, G. and R. CAHEN, Helv. Chim. Acta, 39 (1956) 2136.
- [895 ] HO, TING-CHU, TUH-TUAN WANG and TAI-MING CHIU, Rare Earths: Extraction Preparation and Applications, TMC Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong.
- [896 ] SCHWARZENBACH, G., Complexometric Titrations, Interscience, New York, London, 1957.
- [897 ] BRUNISHOLZ, G. and R. CAHEN, Helv. Chim. Acta, 39 (1956) 324.

- [898 ] KORBL, J., and R. PRIBIL, Chem. Listy 51 (1957) 1061.
- [899 ] MALAT, M. and M. TENORORA, Chem. Listy 51, 2135 (1957).
- [900 ] MALAT, M., A. Jenickova and V. Suk, Chem. Lyst, 50 (1956) 760.
- [901 ] PRANDTL, W. and K.F. Scheiner, Z. Anorg. Chem. 220 (1934) 107.
- [902 ] PRANDTL, W. and K. SCHEINER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 220 (1934) 107.
- [903 ] MINER, H.S., U.S. Bur. Min. Bull. n<sup>o</sup> 212 (1923) 53.
- [904 ] RODDEN, C.J., J. Research Natl. Bur. Standards, 28 (1942) 265.
- [905 ] BANKS, C.V. and D.W. KLINGMAN, Anal. Chim. Acta., 15 (1956), 356.
- [906 ] HOOGSCHAGEN, J. and C.J. Gorter, Physica, 14 (1948) 197.
- [907 ] MOELLER, T. and J.C. BRANTLEV, Anal. Chem. 22 (1950) 433.
- [908 ] MOELLER, T. and E.A. MOSS, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 3149.
- [908 ] SPEDDING, F.H. et al., J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2812.
- [910 ] STEWART, D.C., U.S. At. Energy Comm. Rept. AECD-2389 (1948).
- [911 ] STEWART, D.C., U.S. At. Energy Comm. Rept. ANL-5624 (1956).
- [912 ] WYLIE, A.W., J. Soc. Chem. Ind. (London), 69, (1950) 143.
- [913 ] HOLLECK, L. and L. Hartinger, Angew. Chem., 67 (1955) 648.
- [914 ] STEWART, D.C. and D. Kato, Anal. Chem. 30 (1958) 164.
- [915 ] EDWARD, R.E., A.S. AYERS and C.V. BANKS, U.S. At. Energy Comm. Rept. ISC-165 (1951).
- [916 ] GUTEMENT, F.D.S., Trans. Faraday Soc., 44 (1948) 617.
- [917 ] HEIDT, L.J. and J. PERESTECKI, J. Am. Soc., 77 (1955) 2049.
- [918 ] GREENHAUS, H.L., A.M.FEIBUSH and L. GORDON, Anal. Chem. 29 (1957) 1531.
- [919 ] NEWTON, T.W., and G.M. ARCAND, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 2449.
- [920 ] TELEP, G., and D.F. BOLTZ, Anal. Chem. 25, 971 (1953).
- [921 ] CONCA, M., and C. MERRIT, Jr., Anal. Chem., 28 (1956) 1264.
- [922 ] MEDALIA, A.I. and B.J. BYRNE, Anal. Chem. 23 (1951) 453.
- [923 ] GORDON, L. and A.M. FEIBUSH, Anal. Chem., 27 (1955) 1050.
- [924 ] RAINS, T.C., M.P. HOUSE and O. MENIS, Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 315.
- [925 ] RAHIM, S.A., D.AMIN and W.A. BASHIR, Microchemical Journal 30 (1984) 53-57.
- [926 ] ABU-ZUHRI, Ali. Z. and KAMEL ABEDU-HADI, Microchemical Journal 30 (1984) 231-234.

- [927 ] SHIBATA, S., Anal. Chim. Acta, 28 (1963) 388-392.
- [928 ] HSU, CHUNG-GIN and JIAO-MAI PAN, Analyst, 110 (1985) 1245.
- [929 ] SANCHEZ, F. GARCIA, M. HERNANDEZ LOPEZ and J.C. MARQUES GOMEZ, Talanta 34 (1987), 639-644, n° 7.
- [930 ] ROY, SUKDEV and SATENDRA, P. SANGAL, Journal of the Less- Common Metals, 126 (1986) 398.
- [931 ] POLUEKTOV, N.S. and M.A. SANDU UDC 543.70 Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 25 (1970) 1510-1513.
- [932 ] BUDANOVA, L.M. and S.N. PINAEVA, Zh. Analit. KHIM, 20 (1965) 320.
- [933 ] MÉNDEZ, J. HERNANDEZ, B. MORENO CORDERO, J.L. PÉREZ PAVÓN and J. CERDÁ MIRALLES, Analyst, 113 (1988) 429-431.
- [934 ] SURIN, I.G., Zh. Anal. Khim., 34 (1979) 1103.
- [935 ] SPITSYN, P.K., Zavod. Lab., 45 (1979) 689; Anal. Abstr. 38 (1980) AB173.
- [936 ] SPITSYN, P.K. and L'VOV, O.N., J. Anal. Chem. USSR, 40 (1985) 979.
- [937 ] PERFILÉV, V.A., MISHCKENKO, V.T. and POLUEKTOV, J. Anal. Chem. USSR, 40 (1985) 1061.
- [938 ] PUSTELNIK, N., KUZNIK, B. and CZAKIS SULIKÓWSKA, D.M., Anal. Chim. Hung., 118 (1985) 93.
- [939 ] SULIKOWSKA, CZAKIS, D.M., and MALINOWSKA, Anal. Chim. Hung, 118 (1985) 121.
- [940 ] HINZE, W.L., in MITTAL, K.L., Editor, "Solution Chemistry of surfactants", vol. I, Plenum Press, New York (1979).
- [941 ] PÉLIZZETT, E. and PREMAURO E., Anal. Chim. Acta (1985) 169.
- [942 ] ARMSTRONG, D.W., Sep. Purif. Methods, 14 (1985) 213.
- [943 ] SPITSYN, P.K. and V.S. SHVARED, UD 543.70, Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 25, n° 8, 1503-1509.
- [944 ] OHYOSHI, Emiko, Talanta, 31 (1984) 1129-1132.
- [945 ] LÉPINE, Louis, Roland Gilbert and Guy BÉLANGER, Anal. Chem. 58 (1986) 1152-1156.
- [946 ] MILOVANOVIC, Cordana A. and NEVENKA VUCIC, Analyst, 115 (1990) 791-793.
- [947 ] ZHOU, SHI-FU and NAI XING WANG, Talanta, 37 (1990) 337-340.
- [948 ] ZHOU, SHI-FU and ZHONG LI, Talanta, 37 (1990) 341-345.
- [949 ] KAUFMAN, D., Report A-2910, Mai 22 (1946).
- [950 ] SCRIBNER, P.F. and H.R. MULLIN, Report A-2907, Sep. 14 (1945).

- [951 ] HARRISON, G. H., Report A-1060, Oct. 1944, p.33.
- [952 ] BUTLER, J. R., Spectrochim. Acta, 9 (1957) 332.
- [953 ] FASSEL, V. A.; COOK, H. D.; KROTZ, L. C. and KEHERS, P. W., Spectrochim. Acta, 5 (1952) 201.
- [954 ] FASSEL, V. A., QUINNEY, B.; KROTZ, L. C. and LENTZ, C. F., Anal. Chem. 27 (1955) 1010.
- [955 ] FASSEL, V. A. and WILHELM, H. A., J. Opt. Soc. Am., 38 (1948) 518.
- [956 ] HETTEL, H. J. and FASSEL, V. A., Anal. Chem. 27 (1955) 1311.
- [957 ] KNISELEY, R. N. et al., Spectrochim. Acta, 12 (1958) 332.
- [958 ] KNISELEY, R. N. et al., Spectrochim. Acta, 13 (1959) 300.
- [959 ] SMITH, D. M. and WIGGINS, G. M., Analyst 74 (1949) 95.
- [960 ] KENNY, E. M. and BRITTAİN, H. G., Anal. Chem. 58 (1986) 1234-1237.
- [961 ] LEENAPUPAN, V. and KEWSUWAN, P., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 108 (1986) 289-295.
- [962 ] CHANDOLA, L. C. and KHANA, P. P., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 121 (1988) 53-59.
- [963 ] HIBBITS, J. O.; MENKE, M. R. and DAVIS, W. F., Aircraft Nuclear Propulsion Dept., General Electric Co., Report APEX-405 (1958).
- [964 ] LAITINEN, H. A. and BLODGETT, E., J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2260.
- [965 ] BARTON, G. B. and KURBATOV, J. D., J. Phys & Colloid Chem. 53 (1949) 683.
- [966 ] DOLEZAL, J. and NOVAK, J., Collection Czechoslov. Chem. Communs, 24 (1959) 2182-2291.
- [967 ] TIMNICK, A. and GLOCKLER, G., J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1347.
- [968 ] KOLTHOFF, I. M. and COETZEE, J. F., J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 1852.
- [969 ] XIAOXIA, G. et al., Kexue Tongbao, 29 (1984) n° 5, may.
- [970 ] XIAOXIA, G. et al., Kexue Tongbao, Special Issue (1983).
- [971 ] WANG, J.; FARIAS, A. M. and MAHMOUD, J. S., Anal. Chim. Acat, 171 (1985) 215-223.
- [972 ] NODDACK, W. and BRUCKL, A., Angew Chem., 50 (1937) 362.
- [973 ] FLORENCE, T. M. and AYLWARD, G. H., Aust. J. Chem., 15 (1962), 65.
- [974 ] GAO, X. and ZHANG, M., Anal. Chem. 56 (1984) 1912.
- [975 ] BERGE, H. and DRESSHER, A., Anal. Chim. Acta, 52 (1970) 363
- [976 ] BRAININA, Z. K., Zh. Anal. Khim., 19 (1964) 810.

- [977 ] BRUCKENSTEIN and BIXLER, J. W., Anal. Chem., 37 (1965) 786.
- [978 ] WANG, J., Stripping Analysis, Principles, Instrumentation and Applications, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1985.
- [979 ] WANG, J.; LUO, D. B.; FARIAS, P. A. M. and MAHMOUD, J. J., Anal. Chem., 57 (1985) 158.
- [980 ] GUSTAFSON, F. J. and WRIGHT, J. C., Anal. Chem., 51 (1979) 1762.
- [981 ] BRITAIN, H. C., Anal. Chem., 59 (1987) 1122-1125.
- [982 ] HOWELL, J. A.; HARGIS, L. G., Anal. Chem., 58 (1986) 108.
- [983 ] WEHRY, E. L., Anal. Chem., 58 (1986) 13.
- [984 ] YOSHIDA, K.; HARAGUCHI, H., Anal. Chem., 56 (1984) 2580.
- [985 ] LYLE, S. J. and ZATAR, N. A., Analytica Chimica Acta, 153 (1983) 229.
- [986 ] GUIYUN, Z.; JINGGHE, Y. and ZHIKUN, S., Analytica Chimica Acta, 215 (1988) 331-335.
- [987 ] TISCKEKO, M. A.; GERASIMENKO, G. I. and POLUEKTOV, N. S., Zavod. Lab. 40 (1974) 935.
- [988 ] TAKAYAMA, Y.; GOHDA, S.; MORISHIGE, K.; SHIGEMATSU, T. and NISHIKAWA, Y., Bunseki Kagaku, 34 (1985) 465.
- [989 ] TAKETATSU, T. and SATO, A., Anal. Chim. Acta, 108 (1979) 429.
- [990 ] GUIYUN, Z.; JINGHE, Y.; SHIYAO, X. and YANTAO, N., Chem. J. Chin. Univ., 7 (1986) 121.
- [991 ] HUIMING, S.; WANCANG, C. and RUJI, W., Acta Chim. Sin., 41 (1983) 1029.
- [992 ] JINGHE, Y.; SUEZHEN, R.; HUABIN, Z. and RUIPING, S., Analyst, 115 (1990) 1505-1508.
- [993 ] CIR, YUN-XIANG and ZHANG-HUA LAN, Analyst, 113 (1988) 1453.
- [994 ] POLUEKTOV, N. S.; VITKUN, R. A. and GAVA, S. A., UDC 543.70:543.426, Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 24 (1969) 693-697.
- [995 ] PALILLA, F. C., LEVINE, A. K. and RINKEVICZ, M., J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 776.
- [996 ] ANIKINA, L. I., KARYAKIN and LE VIET BINH, UDC 543.426, Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 25 (1970) 1731-1734.
- [997 ] KARYAKIN, A. V., ANIKINA, L. I. and LE VIET BINH, Zh. Analiticheskoi Khim., 24 (1969) 1158.
- [998 ] KARYAKIN, A. V., ANIKINA, L. I. and LE VIET BINH, Zh. Analiticheskoi Khim., 24 (1969) 1156-1159.
- [999 ] POLUEKTOV, N. S. and GAVA, S. A., UDC 543.426, Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 25 (1970) 1735-1739.

- [1000 ] BLASSE, G. and BRIL, A., J. Chem. Phys., 50 (1969) 2974.
- [1001 ] ANIKINA, L. I.; BAGREEV, V. V.; DOBROLYUBSKAYA, T. S.; ZOLOTOV, Y. A., UD 543.70, Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 24 (1969) 1014-1018.
- [1002 ] BLASSE, G., J. Chem. Phys., 45 (1966) 2356.
- [1003 ] JIANJUN, L. and YU'E, Z., Talanta 37 (1990) 809-813.
- [1004 ] LYLE, S. J. and ZATAR, N. A., Talanta 33 (1986) 355-357.
- [1005 ] KROPP, L., J. Chem. Phys., 46 (1967) 843.
- [1006 ] TANNER, S. P. and VARGENAS, A. R., Inorg. Chem., 20 (1981) 4384.
- [1007 ] LICHTER, F.; MEIER, A. L. and GROCK, J. G., Anal. Chem. 59 (1987) 1150-1157.
- [1008 ] HASKIN, L. A.; WIDEMAN, T. R., HASKIN, M. A., J. Radioanal. Chem. 1 (1968) 337-348.
- [1009 ] CROCK, J. G., LICHTER, E. F., Anal. Chem. 54 (1982) 1329-1332.
- [1010 ] HOUK, R. S.; FASSSEL, V. A.; FLESCHE, B. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L.; TAYLOR, E. C., Anal. Chem. 52 (1980) 2283.
- [1011 ] DATE, A. R.; GRAY, A. L., Analyst (London) 108 (1983) 159.
- [1012 ] DOUGLAS, D. J.; HOUK, R. S., Prog. Anal. At. Spectrosc., 8 (1985) 1-18.
- [1013 ] DATE, A. R.; GRAY, A. L., Spectrochim. Acta, Part B, 408 (1985) 115-122.
- [1014 ] PALMIERI, M. D.; FRITZ, J. S.; THOMPSON, J. J. and HOUK, R. S., Anal. Chim. Acta, 184 (1986) 187-196.
- [1015 ] MANEY, J. P.; LUCIANO, V. and WARD A. F., Jarrel-Ash Plasma Newsl., 2 (1979) 11.
- [1016 ] BEAR, R. P.; EDELSON, M. C.; COPALAN, B. and FASSEL, V. A., Anal. Chem. Spectrosc. Symp. Ser., 19 (1984) 187.
- [1017 ] FLOYD, M. A.; MORROW, R. W. and FARRAR, R. B., Spectrochim. Acta, Part B, 38 (1983) 303.
- [1018 ] COLEMAN, C. J., Anal. Chem. Spectrosc. Symp. Ser., 19 (1984) 195.
- [1019 ] HALOUMA, A. A.; FARRAR, R. B., HESTER, E. A. and MORROW, R. W., Anal. Chem. Spectrosc. Symp. Ser. 19 (1984) 201.
- [1020 ] SHORT, B. W.; SPRING, H. S. and GRANT, R. L., Goodyear Atomic Corporation, Piketon, OH, CAT-T-3184 (1983).
- [1021 ] SESHAGIRI, J. K.; BABU, Y.; KUMAR, M. L. J.; DALVI, A. G. I.; SASTRY M. D. and JOAHI, B. D., Talanta, 31 (1984) 773.
- [1022 ] TIELROOY, J. A.; VLEESCHHOUWER, P. H. M.; KRAAK, J. C. and MAESSEN, F. J. M. J., Anal. Chim. Acta, 207 (1988) 149-159.

- [1023 ] TIELROOY, J. A.; KRAAK, J. C. and MAESSEN, F. J. M. J., *Anal. Chim. Acta*, 176 (1985) 161-184.
- [1024 ] FRIES, T.; LAMOTHE, P. J. and PESEK, J. J., *Anal. Chim. Acta*, (1984) 329.
- [1025 ] BOUMANS, P. W. J. M.; TIELROOY, J. A and MAESSEN, F. J. M. J., *Spectrochimica Acta*, 43-B (1988) 173-199.
- [1026 ] GROSSMAN, A.; JERZYCIBA; JERZY JURCZYK; WALDEMAR SPIEWOK, *Talanta*, 37 (1990) 815-818.
- [1027 ] VAUGHAN, M. A. and HORLICK, G., *Applied Spectroscopy*, 44 (1990), n° 4.
- [1028 ] REINO, L. C. P. e LORDELLO, A. R., *Public. IPEN* 317 (1990).
- [1029 ] FIGUEIREDO, A. M. R., *INIS-BR-1585* (1987).
- [1030 ] GUPTA, J. G., *Sen, Talanta*, 32 (1985) 1-6.
- [1031 ] GUPTA, J. G., *Sen., Talanta*, 31 (1984) 1053-1056.
- [1032 ] GUPTA, J. G., *Sen., Talanta*, 31 (1984) 1045-1051.
- [1033 ] OKADA, MINORU, *Internat. Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 15 (1964) 381-382.
- [1034 ] BISHOP, J. G. and HUGHES, T. C., *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, (1983) 213-221.
- [1035 ] KATOH, M. and SHIGEMATSU, T., *J. Radioanalytical Nuclear Chem., Letters*, 106 (1986) 37-46.
- [1036 ] PARTHASARATHY, P.; DESAI, H. B.; KAYASTH, S. R., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 105 (1986) 277-290.
- [1037 ] HWANG, J. M.; SHIH, J. S.; YEH, Y. C.; WU, S. C, *Analyst*, 106 (1981) 869.
- [1038 ] CHEN, S. G.; TSAI, H. T.; WU, S. C., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 49 (1981) 149.
- [1039 ] LISTER, B., *Geostandards Newsletter*, 5 (1981) 75.
- [1040 ] KATOH, M. and SHIGEMATSU, T., *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 116 (1987) n° 2.
- [1041 ] AL-SOWDANI, K. H. and TOWSHEND, *Anal. Chim. Acta*, 179 (1986) 469-473.
- [1042 ] MAZZUCOTELLI, A.; DADONE, A.; FRACH, R. and BAFFI, F., *J. of Chromatography*, 349 (1985) 137-142.
- [1043 ] MORALES, R.; TERGHOLDI, C. S. and CUNIGHAM, P. T., *Talanta*, 35 (1988) 461-464.
- [1044 ] CASSIDY, R. M.; ELCHUCK, S. and JOEL, K.S., *Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, ON, Canada*.
- [1045 ] CASSIDY, R. m., *Max-Planck-Institute für Chemie, Saartrasse 23, 6500 Mainz, FRG.*

- [1046 ] RASTOGI, R. K.; CHAUCHURI, N. K.; RIZVI, G. H.; SUBRAMANIAN, M. S., *J. of Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 96 (1985) 489-498.
- [1047 ] HAFEZ, MEDHAT ABB EL HAMIED, MOHAMED A. ABDALLAH and NADYA EL-SAYED ABB EL GANY, *Analyst*, 115 (1990), 221.224.
- [1048 ] BARTHAUER, G. L. and PEARCE, D. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 479.
- [1049 ] VOZZELLA, P. A. and CONDIT, D. A., *Anal. Chem.* 60 (1988) 2497-2500.
- [1050 ] SAVVIN, S. B.; PETROVA, T. V. and ROMANOV, P. V., *Talanta* 19 (1972) 1437.
- [1051 ] SOMMER, L. and HNILICKOVA, M., *Folia, Chemia*, 5 (1964) 113.
- [1052 ] SAVVIN, S. B.; PROPISTSOVA, R. F. and STRENIKOVA, R. V., *Zh. Analit. Khim.* 24 (1969) 31.
- [1053 ] SAVVIN, S. B. and PETROVA, T. V., *Zh. Analit. Khim.*, 24 (1964) 177.
- [1054 ] PETROVA, T. V.; KHAKIMKHODZAEV, N. and SAVVIN, S. B., *Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim* (1970) 259.
- [1055 ] THOMAKUTTY, P. T. and AGRAWAL, Y. K., *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 116 (1987) 365-374.
- [1056 ] AGRAWAL, Y. K., *Rev. Anal. Chem.* 5 (1980) 3.
- [1057 ] PATEL, J. A.; AGRAWAL, Y. K., *Rev. Anal. Chem.* 4 (1980) 232.
- [1058 ] ROSHANIA, R. D., *Bull. Soc. Chim. Belgs*, 89 (1980) 159.
- [1059 ] MAJUNDAR, A. K., "N-Benzoylphenylhydroxylamine and its analogues", Pergamon, London, 1971.
- [1060 ] PRYADARSHINI; TANDON, S. G., *Chem. Ind. (London)* (1960) 931.
- [1061 ] PRYADARSHINI; TANDON, S. G., *Anal. Chem.* 33 (1961) 435.
- [1062 ] RYAN, D. E., *Analyst*, 85 (1960) 569.
- [1063 ] AGRAWAL, Y. K.; KAPOUR, H. L., *Talanta*, 23 (1976) 235
- [1064 ] AGRAWAL, Y. K.; SHUKLA, J. P., *J. Indian. Chem. Soc.* 51 (1974) 373.
- [1065 ] AGRAWAL, Y. K.; KAPOOR, H. L., *Analysis*, 5 (1977) 62.
- [1066 ] AGRAWAL, Y. K., *J. Indian. Chem. Soc.* 55 (1978) 180.
- [1067 ] AGRAWAL, Y. K., *Indian J. Chem.*, 14A (1976) 1024.
- [1068 ] BHATT, K.; AGRAWAL, Y. K., *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 2 (1972) 175.
- [1069 ] KAPOOR, H. L., AGRAWAL, Y. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 479.
- [1070 ] MURUGAIYAN, P.; SANKAR, M. D., *Anal. Chim. Acta*, 48 (1969) 155.

- [1071 ] BAGAVATHY, V.; REDDY, M. L. P.; SAI, P. S. T.; RAO, T. P. and DAMODARAN, A. D., Rare Earths: Extraction, Applications, TMS Annual Meeting (1989), eds. Renato G. Bautista and Morton M. Wong.
- [1072 ] DE KALB, E. L. and FASSEL, V. A., in " Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths", Ed. K. A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland Publishing Co., New York, (1979).
- [1073 ] VAN GRICKEN, G., "Preconcentration Methods of the Analysis of Water by X-Ray Spectrometric Techniques", Analytic Chimica Acta, 143 (1982) 334.
- [1074 ] LEYDEN, E. D., Advances in X-Ray Analysis, 21 (1978) 59.
- [1075 ] LABRECQUE, J. J.; ROSALES, P. A. and MEJIAS, G., Anal. Chimica, Acta, 188 (1986) 9-14.
- [1076 ] GALKINA, L. L. and SOSNOVSKAYA, E. Y., UD 543.70, Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 24 (1969) 938-941.
- [1077 ] GALKINA, L. L. and GLAZUNOVA, L. A., Zh. Analiticheskoi Khimii, 21 (1966) 1058.
- [1078 ] GALKINA, L. L., Radiokhimiya, 8 (1966) 358.

### Referências Gerais para Leitura

- . The Synthetic Elements  
I. Perlman and G. T. Seaborg  
Scientific American, 182:38 (April 1950)  
Revisão dos elementos sintéticos, incluindo promécio.
- . The Rare Earths  
F. H. Spedding  
Scientific American, 185: 26 (nov. 1951)  
Discute as TR, estrutura atômica, separação, nomes e história.
- . "Heavy" Rare Earths: Husky Youngsters of the Atomic Age  
E. E. Klicker and A. M. Cammill  
Chemical Processing, 20: 38 (Dec. 1957)  
Revisão das TR pesadas (Sm a Lu) e seus usos e aplicações futuras.
- . Rare Earths  
F. H. Spedding  
International Science and Technology, p. 39 (April 1962)  
Revisão das TR, propriedades químicas, físicas, metalúrgicas, atômicas e nucleares, uso comercial e potencialidades.
- . Discovery and Development of the Lanthan Rare Earths  
M. F. Berard  
Ceramic Age, p. 67 (August 1962)  
Revisão: história, separação e usos.
- . The Lighter Lanthanides: A Laboratory Experiment in Rare Earth Chemistry  
G. R. Kauffman; L. T. Takahashi and R. C. Vickery  
Journal of Chemical Education, 40: 433 (1963)  
Apresenta métodos para separação de La, Ce, Pr e Nd.
- . The Rare Earth Elements and Their Compounds  
D. M. Yost; H. Russel Jr. and C. S. Garner  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947, 92 pp.
- . Chemistry of the Lanthanons  
R. C. Vickery  
Academic Press Inc., New York, 1953, 296 pp.
- . Rare Earth Elements (English translation of Russian Book)  
D. I. Ryabchikov (Ed.), nº OTS-60-21172, 1960, 356 pp.
- . Rare Earth Alloys  
K. A. Gschneidner Jr.  
D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1961, 449 pp.

- . Rare Earth Metals  
H. E. Kremers  
Chapter 19, p. 393, Rare Metals Handbook, 2<sup>nd</sup> ed., C. A. Hampel (Ed.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961.
- . The Rare Earths  
F. H. Spedding and A. H. Daane (Eds.)  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, 641 pp.
- . Analytical Chemistry of the Rare Earths  
R. C. Vickery  
Pergamon Press, Inc., New York, 1961, 139 pp.
- . The Chemistry of the Lanthanides  
T. Moeller  
Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963, 128 pp.
- . Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals  
B. Love and V. Kleber  
The Macmillan Company, New York, 1963, 205 pp.
- . Spectra of the Rare Earths, Books 1 and 2 (English translation of Russian Book)  
M. A. El'Yashevich, N<sup>o</sup> AEC-tr-4403, 1961
- . Rare Earth Research  
E. V. Kleber  
The Macmillan Company, New York, 1961, 313 pp.
- . Rare Earth Research  
J. F. Nachman and C. E. Lundin  
Gordon and Breach Publishers, Inc., New York, 1962, 354 pp.

#### Referências Gerais

- . T. Moeller and E. Schleitzer-Rust (Eds.), Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sc, Y, La-Lu, Part D3, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- . K. A. Gschneidner Jr. and Le Roy Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979.
- . G. J. McCarthy; H. P. Silber and J. J. Rhyne (Eds.), The Rare Earths in Modern Science and Technology, Plenum Press, New York, 1982.
- . N. E. Topp, The Chemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier, Amsterdam, 1965.

#### NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

- 01 - Flotação de Carvão Estudos em Escala de Bancada - Antonio R. de Campos, Salvador L. M. de Almeida e Amílcar T. dos Santos, 1979. (esgotado)
- 02 - Beneficiamento de Talco Estudos em Escala de Bancada - Nelson Takessi Shimabukuro, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 1979. (esgotado)
- 03 - Beneficiamento de Talco Estudos em Usina Piloto - Nelson Takessi Shimabukuro, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 1979. (esgotado)
- 04 - Flotação de Cianita da Localidade de Boa Esperança (MG) - Ivan O. de Carvalho Masson e Tulio Herman Araya Luco, 1979.
- 05 - Beneficiamento de Diatomita do Ceará - José A. C. Sobrinho e Adão B. da Luz, 1979. (esgotado)
- 06 - Eletrorecuperação de Zinco uma Revisão das Variáveis Influentes - Roberto C. Villas Bôas, 1979. (esgotado)
- 07 - Redução da Gipsita com Carvão Vegetal - Ivan O. de Carvalho Masson, 1980. (esgotado)
- 08 - Beneficiamento do Diatomito de Canavieira do Estado do Ceará - Franz Xaver Horn Filho e Marcello Mariz da Veiga, 1980. (esgotado)
- 09 - Moagem Autógena de Itabirito em Escala Piloto - Hedda Vargas Figueira e João Alves Sampaio, 1980. (esgotado)
- 10 - Flotação de Minério Oxidado de Zinco de Baixo Teor - Carlos Adolpho M. Baltar e Roberto C. Villas Bôas, 1980. (esgotado)
- 11 - Estudo dos Efeitos de Corrente de Pulso Sobre o Eletrorefino de Prata - Luiz Gonzaga Santos Sobral, Ronaldo Luiz Correia dos Santos e Delfin da Costa Laureano, 1980. (esgotado)
- 12 - Lixiviação Bacteriana do Sulfeto de Cobre de Baixo Teor Caraíba - Vicente Paulo de Souza, 1980. (esgotado)
- 13 - Flotação de Minérios Oxidados de Zinco uma Revisão de Literatura - Carlos Adolpho Magalhães Baltar, 1980. (esgotado)
- 14 - Efeito de Alguns Parâmetros Operacionais no Eletrorefino do Ouro - Marcus Granato e Roberto C. Villas Bôas, 1980. (esgotado)
- 15 - Flotação de Carvão de Santa Catarina em Escala de Bancada e Piloto - Antonio Rodrigues de Campos e Salvador L. Matos de Almeida, 1981. (esgotado)
- 16 - Aglomeração Seletiva de Finos de Carvão de Santa Catarina Estudos Preliminares - Lauro Santos N. da Costa, 1981.
- 17 - Briquetagem e a sua Importância para a Indústria (em revisão) - Walter Shinzel e Regina Célia M. da Silva, 1981. (esgotado)
- 18 - Aplicação de Petrografia no Beneficiamento de Carvão por Flotação - Ney Hamilton Porphírio, 1981.
- 19 - Recuperação do Cobre do Minério Oxidado de Caraíba por Extração por Solventes em Escala Semipiloto - Ivan O. C. Masson e Paulo Sergio M. Soares, 1981. (esgotado)



- 20 - Dynawhirpool (DWP) e sua Aplicação na Indústria Mineral - Hedda Vargas Figueira e José Aury de Aquino, 1981. (esgotado)
- 21 - Flotação de Rejeitos Finos de Scheelita em Planta Piloto - José Farias de Oliveira, Ronaldo Moreira Horta e João Alves Sampaio, 1982. (esgotado)
- 22 - Coque de Turfa e suas Aplicações - Regina Célia Monteiro da Silva e Walter Schinzel, 1982.
- 23 - Refino Eletrolítico de Ouro, Processo Wohlwill - Juliano Peres Barbosa e Roberto C. Villas Bôas, 1982. (esgotado)
- 24 - Flotação de Oxidatos de Zinco Estudos em Escala Piloto - Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho M. Baltar, 1982.
- 25 - Dosagem de Ouro - Luiz Gonzaga S. Sobral e Marcus Granato, 1983.
- 26 - Beneficiamento e Extração de Ouro e Prata de Minério Sulfetado - Márcio Torres M. Penna e Marcus Granato, 1983.
- 27 - Extração por Solventes de Cobre do Minério Oxidado de Caraíba - Paulo Sérgio Moreira Soares e Ivan O. de Carvalho Masson, 1983.
- 28 - Preparo Eletrolítico de Solução de Ouro - Marcus Granato, Luiz Gonzaga S. Sobral, Ronaldo Luiz C. Santos e Delfin da Costa Laureano, 1983.
- 29 - Recuperação de Prata de Fixadores Fotográficos - Luiz Gonzaga Santos Sobral e Marcus Granato, 1984. (esgotado)
- 30 - Amostragem para Processamento Mineral - Mário Valente Possa e Adão Benvindo da Luz, 1984. (esgotado)
- 31 - Indicador de Bibliotecas e Centros de Documentação em Tecnologia Mineral e Geociências do Rio de Janeiro - Subcomissão Brasileira de Documentação em Geociências - SBDG, 1984.
- 32 - Alternativa para o Beneficiamento do Minério de Manganês de Urucum, Corumbá-MS - Lúcia Maria Cabral de Góes e Silva e Lélío Fellows Filho, 1984.
- 33 - Lixiviação Bacteriana de Cobre de Baixo Teor em Escala de Bancada - Teresinha Rodrigues de Andrade e Francisca Pessoa de França, 1984.
- 34 - Beneficiamento do Calcário da Região de Cantagalo - RJ. - Vanilda Rocha Barros, Hedda Vargas Figueira e Rupen Adamian, 1984.
- 35 - Aplicação da Simulação de Hidrociclones em Circuitos de Moagem - José Ignácio de Andrade Gomes e Regina C. C. Carriso, 1985.
- 36 - Estudo de um Método Simplificado para Determinação do "Índice de Trabalho" e sua Aplicação à Remoagem - Hedda Vargas Figueira, Luiz Antonio Pretti e Luiz Roberto Moura Valle, 1985.
- 37 - Metalurgia Extrativa do Ouro - Marcus Granato, 1986.
- 38 - Estudos de Flotação do Minério Oxidado de Zinco de Minas Gerais - Francisco Wilson Hollanda Vidal, Carlos Adolfo Magalhães Baltar, José Ignácio de Andrade Gomes, Leonardo Apparício da Silva, Hedda Vargas Figueira, Adão Benvindo da Luz e Roberto C. Villas Bôas, 1987.
- 39 - Lista de Termos para Indexação em Tecnologia Mineral - Vera Lucia Vianna de Carvalho, 1987.
- 40 - Distribuição de Germânio em Frações Densimétricas de Carvões - Luiz Fernando de Carvalho e Valéria Conde Alves Moraes, 1986.
- 41 - Aspectos do Beneficiamento de Ouro Aluvionar - Fernando Antonio Freitas Lins e Leonardo Apparício da Silva, 1987.
- 42 - Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe-PI - Adão Benvindo da Luz, Salvador Luiz M. de Almeida e Luciano Tadeu Silva Ramos, 1988.
- 43 - Tratamento de Efluentes de Carvão Através de Espessador de Lamelas - Francisco Wilson Hollanda Vidal e Franz Xaver Horn Filho, 1988.
- 44 - Recuperação do Ouro por Amalgamação e Cianetação: Problemas Ambientais e Possíveis Alternativas - Vicente Paulo de Souza e Fernando Antonio Freitas Lins, 1989. (esgotado)
- 45 - Geopolítica dos Novos Materiais - Roberto C. Villas Bôas, 1989. (esgotado)
- 46 - Beneficiamento de Calcário para as Indústrias de Tintas e Plásticos - Vanilda da Rocha Barros e Antonio Rodrigues de Campos, 1990.
- 47 - Influência de Algumas Variáveis Físicas na Flotação de Partículas de Ouro - Fernando Antonio Freitas Lins e Rupen Adamian, 1991.
- 48 - Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel - Rosa Malena Fernandes Lima e Adão Benvindo da Luz, 1991.
- 49 - Amostragem de Minérios - Maria Alice Cabral Goes, Mário Valente Possa e Adão Benvindo da Luz, 1991.
- 50 - Design of Experiments in Planning Metallurgical Tests - Roberto C. Villas Bôas, 1991.
- 51 - Eletrôrecuperação de Ouro a Partir de Soluções Diluídas de seu Cianeto - Roberto C. Villas Bôas, 1991.
- 52 - Talco do Paraná - Flotação em Usina Piloto - Salvador Luiz M. de Almeida, Adão Benvindo da Luz e Ivan Falcão Fontes, 1991.
- 53 - Os Novos Materiais e a Corrosão - Roberto C. Villas Bôas, 1991.
- 54 - Aspectos Diversos da Garimpagem de Ouro - Fernando Freitas Lins (coord.), José Cunha Cotta, Adão Benvindo da Luz, Marcello Mariz da Veiga, Fernando Freitas Lins, Luiz Henrique Farid, Márcia Machado Gonçalves, Ronaldo Luiz C. dos Santos, Maria Laura Barreto e Irene C. M. H. Medeiros Portela, 1992. (esgotado)
- 55 - Concentrador Centrífugo - Revisão e Aplicações Potenciais - Fernando Freitas Lins, Lauro S. Norbert Costa, Oscar Cuéllar Delgado, Jorge M. Alvares Gutierrez, 1992.
- 56 - Minerais Estratégicos: Perspectivas - Roberto C. Villas Bôas, 1992.
- 57 - O Problema do Germânio no Brasil - Roberto C. Villas Bôas, Maria Dionízia dos Santos e Vicente Paulo de Souza, 1992.
- 58 - Caracterização Tecnológica do Minério Aurífero da Mineração Casa de Pedra Mato Grosso - Ney Hamilton Porfírio e Fernando Freitas Lins, 1992.
- 59 - Geopolitics of the New Materials: The Case of the Small Scale Mining and New Materials Developments - Roberto C. Villas Bôas, 1992.
- 60 - Degradação de Cianetos por Hipoclorito de Sódio - Antonio Carlos Augusto da Costa, 1992.
- 61 - Paládio: Extração e Refino, uma Esperiência Industrial - Luís Gonzaga S. Sobral,

- 62- Desempenho de Ciclones e Hidrociclones - Giulio Massarani, 1992.
- 63- Simulação de Moagem de Talco Utilizando Seixos - Regina Coeli C. Carrisso e Mário Valente Possa, 1993
- 64- Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica - José Pereira Neto, Salvador L. M. de Almeida e Ronaldo de Miranda Carvalho, 1993.
- 65- Caulim: Um Mineral Industrial Importante - Adão Benvido da Luz, Eduardo Camilher Damasceno, 1993.

#### NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

- 01- Quem é Quem no Subsolo Brasileiro - Francisco Rego Chaves Fernandes, Ana Maria B. M. da Cunha, Maria de Fátima Faria dos Santos, José Raimundo Coutinho de Carvalho e Maurício Lins Arcoverde, (2ª edição) 1987
- 02- A Política Mineral na Constituição de 1967 - Ariadne da Silva Rocha Nodari, Alberto da Silva Rocha, Marcos Fábio Freire Montysuma e Luís Paulo Schance Heler Giannini, (2ª edição) 1987
- 03- Mineração no Nordeste - Depoimentos e Experiências - Manuel Correia de Andrade, 1987 (esgotado)
- 04- Política Mineral do Brasil - Dois Ensaios Críticos - Osny Duarte Pereira, Paulo César Ramos de Oliveira Sá e Maria Isabel Marques, 1987 (esgotado)
- 05- A Questão Mineral da Amazônia - Seis Ensaios Críticos - Francisco Rego Chaves Fernandes, Roberto Gama e Silva, Wanderlino Teixeira de Carvalho, Manuela Carneiro da Cunha, Breno Augusto dos Santos, Armando Álvares de Campos Cordeiro, Arthur Luiz Bernardelli, Paulo César de Sá e Isabel Marques, 1987 (esgotado)
- 06- Setor Mineral e Dívida Externa - Maria Clara Couto Soares, 1987
- 07- Constituinte: A Nova Política Mineral - Gabriel Guerreiro, Octávio Elísio Alves de Brito, Luciano Galvão Coutinho, Roberto Gama e Silva, Alfredo Ruy Barbosa, Hildebrando Herrmann e Osny Duarte Pereira, 1988 (esgotado)
- 08- A Questão Mineral na Constituição de 1988 - Fábio S. Sá Earp, Carlos Alberto K. de Sá Earp e Ana Lúcia Villas-Bôas, 1988 (esgotado)
- 09- Estratégia dos Grandes Grupos no Domínio dos Novos Materiais - Paulo Sá, 1989 (esgotado)
- 10- Política Científica e Tecnológica: No Japão, Coreia do Sul e Israel. - Abraham Benzaquen Sicsú, 1989 (esgotado)
- 11- Legislação Mineral em Debate - Maria Laura Barreto e Gildo Sá Albuquerque, (organizadores) 1990
- 12- Ensaio Sobre a Pequena e Média Empresa de Mineração - Ana Maria B. M. da Cunha, (organizadora) 1991
- 13- Fontes e Usos de Mercúrio no Brasil - Rui C. Hasse Ferreira e Luiz Edmundo Appel, (2ª edição) 1991
- 14- Recursos Minerais da Amazônia - Alguns Dados Sobre Situação e Perspectivas - Francisco R. Chaves Fernandes e Irene C. de M. H. de Medeiros Portela, 1991

- 15- Repercussões Ambientais em Garimpo Estável de Ouro - Um Estudo de Caso - Irene C. de M. H. de Medeiros Portela, (2ª edição) 1991
- 16- Panorama do Setor de Materiais e suas Relações com a Mineração: Uma Contribuição para Implementação de Linhas de P & D - Marcello M. Veiga e José Octávio Armani Pascoal, 1991
- 17- Potencial de Pesquisa Química nas Universidades Brasileiras - Peter Rudolf Seidl, 1991
- 18- Política de Aproveitamento de Areia no Estado de São Paulo: Dos Conflitos Existentes às Compatibilizações Possíveis - Hildebrando Hermann, 1991
- 19- Uma Abordagem Crítica da Legislação Garimpeira: 1967 - 1989 - Maria Laura Barreto, 1993
- 20- Some Reflections on Science in the Low-Income Economies - Roald Hoffmann, 1993

#### NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

- 01 - Poconé: Um Campo de Estudos do Impacto Ambiental do Garimpo - Marcello M. Veiga, Francisco R. C. Fernandes, Luiz Henrique Farid, José Eduardo B. Machado, Antônio Odilon da Silva, Luís Drude de Lacerda, Alexandre Pessoa da Silva, Edinaldo de Castro e Silva, Evaldo F. de Oliveira, Gercino D. da Silva, Hélcias B. de Pádua, Luiz Roberto M. Pedroso, Nelson Luiz S. Ferreira, Salete Kiyoka Ozaki, Rosane V. Marins, João A. Imbassahy, Wolfgang C. Pfeiffer, Wanderley R. Bastos e Vicente Paulo de Souza, (2ª edição) 1991.
- 02 - Diagnóstico Preliminar dos Impactos Ambientais Gerados por Garimpos de Ouro em Alta Floresta/MT : Estudo de Caso (versão Português/Inglês)- Luiz Henrique Farid, José Eduardo B. Machado, Marcos P. Gonzaga, Saulo R. Pereira Filho, André Eugênio F. Campos Nelson S. Ferreira, Gersino D. Silva, Carlos R. Tobar, Volney Câmara, Sandra S. Hacon, Diana de Lima, Vangil Silva, Luiz Roberto M. Pedroso; Edinaldo de Castro e Silva, Laís A. Menezes, 1992.
- 03 - Mercúrio na Amazônia: Uma Bomba Relógio Química ? - Luis Drude Lacerda e Win Salomons, 1992.
- 04 - Estudos dos Impactos Ambientais Decorrentes do Extrativismo Mineral e poluição Mercurial no Tapajós - Pré-Diagnóstico - Rita Maria Rodrigues, Artur F. S. Mascarenhas, Ambrósio Hajime Ichihara, Terezinha Maria Cid Souza, Edison Dausacker Bidone, Victor Bellia Sandra Hacon, Alberto Rogério B. da Siva, João Bosco P. Braga e Bernard Stiliandi Filho, 1994.

#### NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE QUALIDADE E PRODUTIVIDADE

- 01- Qualidade na Formulação de Misturas - Roberto C. Villas Bôas, 1992.
- 02- La Importância Del Método En La Investigación Tecnológica - Roberto C. Villas Bôas, 1992.

03- Normalización Minerometalúrgica e Integración Latinoamericana - Romulo Genuino de Oliveira, 1993.

04- A Competitividade da Indústria Brasileira de Alumínio: Avaliação e Perspectivas - James M. G. Weiss, 1993