

BIBLIOGRAFIA

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR-8389.
2. American National Standard , American National Standards Institute D 3173-73.
3. CUNHA, F., Apostila de Estatística Aplicada em Laboratório, CENPES/PETROBRÁS.
4. CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., TRUSSELL, R. R. Standard Methods, for the examination of water and wastewater. 17 ed. Washington: ed. American Public Health Association, 1989. p. 4-87 - 4-89.
5. MORITA, T., ASSUMPCÃO, R. M. V.. Manual de soluções, reagentes e solventes (padronização, preparo, purificação). 2 ed. São Paulo: Edgard de Blucher, 1972 . p. 1 - 174, 380 - 394.
6. WELCHER, F.J. Standard Methods of Chemical Analysis. 6 ed. Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1962.

PAINEL 4

Determinação de óxidos Totais de Lantanídeos em Minérios por Método Combinado de Troca Iônica-gravimetria

Gilberto Magalhães Xavier

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, PUC/RJ

José Antônio Pires de Mello

Orientador, Químico

1. INTRODUÇÃO

A determinação analítica e precisa de óxidos totais de lantanídeos (Ln_2O_3) em minérios é muito freqüentemente um procedimento complicado e composto por numerosas etapas de separação antes que a determinação final possa ser atingida (1-3). Classicamente a separação dos lantanídeos dos outros elementos presentes é feita por precipitação (4, 5), e, por isso, essas etapas tendem a ser excessivamente demoradas devido à co-precipitação, é geralmente necessário purificar o precipitado por dissolução e reprecipitação. Além disso, os precipitados obtidos são em sua maior parte de filtração lenta, o que prolonga ainda mais o tempo dessa etapa há também a tediosa desidratação do ácido silícico.

Desse modo os métodos clássicos deixam de ser interessantes quando se trata de um grande número de amostras rotineiras, tornando, pois, necessária a introdução de uma metodologia analítica que englobe ao mesmo tempo as principais

características de um procedimento de rotina, a saber: baixo custo, simplicidade, precisão e sensibilidade.

No estudo para o desenvolvimento de tal metodologia a ser utilizada no CETEM foi então observado que um método de separação simples e bastante seletivo como a troca iônica (6) combinado com a sensibilidade e precisão da determinação gravimétrica de lantanídeos com ácido oxálico deveria oferecer um procedimento com aquelas quatro características desejadas e já mencionadas anteriormente.

No caso da troca iônica as separações efetivas dos lantanídeos de outros elementos podem ser obtidas, tanto por troca catiônica como por troca aniônica. Edge e Ahrens (7) separaram e concentraram traços de Sc, Y, Nd, Ce e La em silicatos, utilizando uma resina Dowex 50 (catiônica) e ácido clorídrico como eluente (3 N para os elementos abundantes e 6 N para os elementos de interesse). Chung e Riley (8) separaram os lantanídeos e o Th de outros elementos da monazita, usando uma resina Zeocarb 225 eluindo os outros elementos com ácido clorídrico 1 N, e os lantanídeos e o Th com ácido clorídrico 3 N.

O método de separação proposto no presente trabalho utiliza uma coluna empacotada com a resina catiônica Dowex 50W-X8 (Dow Chemical Co., U.S.A.), grau analítico, com granulometria entre 74 - 37 μm , fortemente ácida (forma H^+) e ácido clorídrico como eluente. Os elementos abundantes são eluídos com ácido clorídrico 3 N, enquanto os lantanídeos (como um grupo) são eluídos com ácido clorídrico 6 N. A interferência dos íons silicato e fosfato na troca iônica é eliminada pela simples separação do licor alcalino resultante da decomposição da amostra por fusão alcalina.

2. OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento e a implantação de uma metodologia de rotina para a dosagem de óxidos totais de lantanídeos (Ln_2O_3) por via úmida no CETEM.

3. METODOLOGIA

O aparato para a separação do grupo dos lantanídeos por troca iônica está ilustrado na Figura 1. Com o objetivo de reduzir ao máximo os custos da montagem foram utilizados materiais facilmente disponíveis em qualquer laboratório.

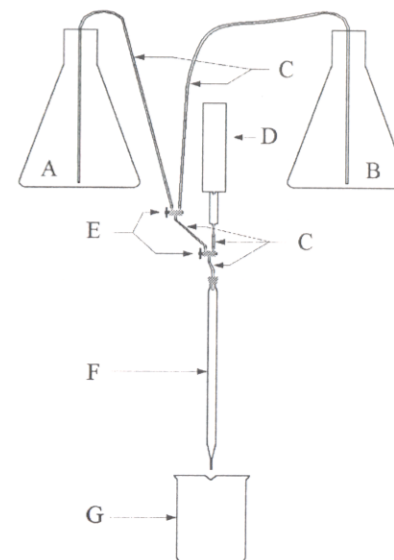


Figura 1 - Aparato de troca iônica

- A - Reservatório de ácido clorídrico 3 N (erlenmeyer de 1 l situado a ~ 900 mm da coluna de troca iônica F).
- B - Reservatório de ácido clorídrico 6 N (ídem ao descrito para A).
- C - Tubos de interconexão de PVC cristal (0,5 mm d. i.).
- D - Reservatório de amostra (~ 100 ml).
- E - Torneiras de três vias EZ-Flo (Sherwood Medical, St. Louis, MO 63103, U.S.A.).
- F - Coluna de troca iônica (construída a partir de uma pipeta graduada de 10 ml).
- G - Béquer de 400 ml.

A decomposição por fusão com peróxido de sódio e carbonato de sódio, segue o método idêntico ao sugerido por Souza (9).

3.1 Separação do Licor alcalino

Ao bquer de teflon é adicionado 1 ml de peróxido de hidrogênio 30%, levando em seguida o bquer ao aquecimento em chapa elétrica durante 10 min, a fim de remover o excesso de peróxido. O bquer é resfriado à temperatura ambiente quando, então, a solução é filtrada quantitativamente em papel de filtro. O filtrado é descartado e lava-se o precipitado com cinco porções de 20 ml de solução de hidróxido de sódio 1% recentemente preparada e livre de gás carbônico, descartando os filtrados. O precipitado é então dissolvido com cinco porções de 15 ml de ácido clorídrico 2 N, e os filtrados são recolhidos em um bquer de vidro de 200 ml. A solução obtida é levada a secar em chapa elétrica, o bquer é resfriado e o resíduo dissolvido com 50 ml de ácido clorídrico 0,1 N.

3.2 Separação por Troca Iônica

A solução obtida no item anterior é transferida para o reservatório de amostra D e, através da torneira de três vias E, é carregada na coluna de troca iônica F com vazão de 0,8 ml/min. O reservatório é lavado com quatro porções de 25 ml de ácido clorídrico 0,1 N, sendo os eluatos descartados e cada porção adicionada após completo esvaziamento do reservatório D. A coluna F é então lavada com 150-200 ml de ácido clorídrico 3 N a uma vazão de 0,8 ml/min, descartando o eluato. Feito isso, os lantanídeos são eluídos da coluna pela passagem de 250-300 ml de ácido clorídrico 6 N, e o eluato coletado em um bquer de 400 ml.

3.3 Determinação Gravimétrica com Ácido Oxálico

O pH do eluato final é corrigido com hidróxido de amônio até pH ~ 1, e os lantanídeos são determinados segundo o procedimento descrito por Souza (9).

3.4 Verificação da Separação por Troca Iônica

A matriz sintética preparada (pH ~1) foi carregada na coluna de troca iônica F, segundo o procedimento descrito para a

separação por troca iônica. A coluna foi então eluída com aproximadamente 438 ml de ácido clorídrico 3 N; e os eluatos foram recolhidos manualmente em frações de 12,5 ml (obtidas pela cronometragem da eluição) resultando em trinta e cinco frações recolhidas em tubos de ensaio. As trinta primeiras frações foram enviadas para análise por espectroscopia de absorção atômica dos seguintes elementos: Fe, Ca, Mg, Zn, Ba, Mn e Al, enquanto as cinco últimas foram enviadas para análise por fluorescência de raios X dos seguintes lantanídeos: Ce e Gd.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Separação do Fe, Al, Ca, Mg, Zn e Mn por Troca Iônica

O resultado do teor (mg/ml) de cada elemento obtido pela análise por espectroscopia de absorção atômica em cada um dos trinta tubos de ensaio foi multiplicado pelo volume de cada fração (12,5 ml) e as massas (mg), assim obtidas, foram plotadas contra o volume de eluição, resultando nas curvas de eluição para cada elemento (nas Figuras 2 e 3 temos o Fe e Al). A partir dessas curvas, pôde-se determinar o volume (150-200 ml) de ácido clorídrico 3 N necessário para a completa eluição dos elementos abundantes.

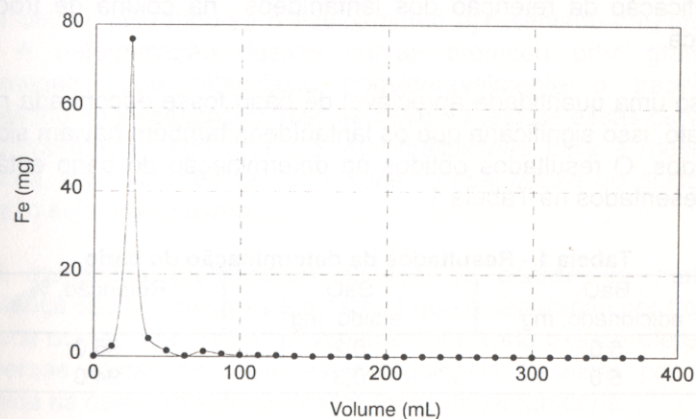


Figura 2 - Curva de eluição do Fe

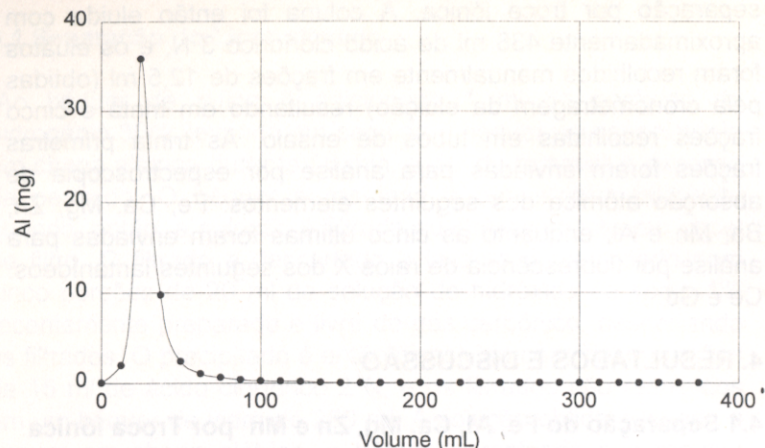


Figura 3 - Curva de eluição do Al

4.2 Retenção dos lantanídeos e do Ba em meio 3N de Ácido Clorídrico.

Uma vez que em solução 3 N de ácido clorídrico, o bário possui afinidade com a resina semelhante a dos lantanídeos e, sendo sua determinação por espectroscopia de absorção atômica relativamente fácil, esse elemento foi utilizado para a verificação da retenção dos lantanídeos na coluna de troca iônica.

Caso uma quantidade apreciável de bário fosse encontrada no eluato, isso significaria que os lantanídeos também haviam sido eluídos. O resultados obtidos na determinação do bário estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da determinação do bário

BaO adicionado, mg	BaO eluído, mg	Retenção, %
5,0	0,2	96,0
5,0	0,3	94,0

Além disso, as cinco frações finais também foram enviadas para análise de Ce e Gd por fluorescência de raios X, que apresentou como resultado a ausência desses dois elementos. O Ce e o Gd foram escolhidos porque a eluição dos lantanídeos segue a ordem crescente dos raios iônicos (do Yb para o La).

4.3 Resultados de Determinações Realizadas em Matriz Sintética

Na Tabela 2 encontram-se resumidos os resultados obtidos nas determinações iniciais em matriz sintética, utilizando-se o procedimento proposto, com exceção da separação do licor alcalino.

Tabela 2 - Resultados das determinações em matriz sintética.

Ln ₂ O ₃ adicionado, mg	Ln ₂ O ₃ encontrado, mg	Recuperação, %
57,1	56,7	99,3
57,1	55,9	97,9

5. CONCLUSÕES

As curvas de eluição apresentadas na Figuras 1 e 3 mostram que a separação efetiva de lantanídeos da maioria dos elementos abundantes comumente presentes em minérios pode ser obtida, utilizando-se o equipamento apresentado na Figura 1. A determinação dessas curvas ofereceu uma grande vantagem, pois simplificou consideravelmente o trabalho analítico de investigação. Isso se deve ao fato de essas curvas oferecerem um alto grau de reprodutibilidade para a mesma resina, caso as medidas da coluna, concentração do ácido e vazão sejam as mesmas.

Os resultados preliminares obtidos na análise da matriz sintética são promissores e mostram que a separação por troca iônica combinada com a gravimetria com ácido oxálico oferece diversas vantagens sobre as metodologias clássicas por via úmida na determinação de óxidos totais de lantanídeos.

De uma forma geral o procedimento proposto é de fácil compreensão e execução, o que reduz significativamente o tempo de análise. O aparato de troca iônica, de fácil construção e baixo custo, opera sozinho durante as eluições sem a necessidade de um acompanhamento contínuo, liberando o analista para outras atividades durante as eluições.

O método está em fase de desenvolvimento e resta ainda obter uma série de resultados em outras amostras sintéticas como também em padrões de minérios contendo lantanídeos (9) para que seja possível realizar uma análise estatística confiável e obter os valores de precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e sensibilidade do método apresentado.

AGRADECIMENTO

Ao PIBIC/CNPQ, pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. WELCHER, F. J.(Ed.). *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6 Ed. Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1962. 316p.
2. LUNDELL, G. E. F., HOFFMAN, J. I., *Outlines of Methods of Chemical Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1958. p.55, 81-87.
3. DONALDSON, E. M. *Methods for the Analysis of Ores, Rocks and Related Materials*. 2. ed. Ottawa: Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), 1982. p.200, 338.
4. KOLTHOFF, I. M., ELVING, P. J., SANDELL, E. B. (Ed.). *Treatise on Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1962. v.8 parte II, p.28-40.
5. RODDEN, C. J.(Ed.). *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*. New York: McGraw-Hill Book., 1950. v. 8, n. 1, p.169.
6. KORKISH, J. *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions*. Braunschweig: Vieweg & Sohn, 1969. 197p.

7. EDGE, R. A., AHRENS, L. H. The determination of Sc, Y, Nd, Ce e La in silicate rocks by a combined cation exchange-spectrochemical method. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam. v.26, n 26, p.355-362. 1962.
8. CHUNG, K. S., RILEY, J. P. A scheme for the analysis of monazite and monazite concentrates. *Anal Chim. Acta*, Amsterdam.v.28, n.1, p.1-29, Jan. 1963.
9. SOUZA, C. E. M.; MELLO, J. A. P. *Determinação de óxidos totais de lantanídeos em minérios*. In: JORNADA INTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CETEM, 2, 1994, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. p.169-174.