



**SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA  
DE TERRAS RARAS EM URÂNIO**

*ALCÍDIO ABRÃO*

**Publicação I E A — N.º 46**

Novembro — 1961



**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SÃO PAULO — BRASIL

SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE TERRAS RARAS EM URÂNIO<sup>+</sup>

Alcídio Abrão

Divisão de Radioquímica, Instituto de Energia Atômica

São Paulo, Brasil

Publicação IEA nº 46

Novembro, 1961

+Trabalho realizado nos Laboratórios da Comissão Americana de Ener  
gia Atômica, em New Brunswick, N.J. - Março-Junho 1961.

**CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS**

Presidente: Almirante Otacilio Cunha

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Reitor: Prof. Antônio de Barros de Ulhôa Cintra

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR**

Presidente: Prof. Marcello Dany de Souza Santos

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**

Diretor-Interino: Prof. L. Cintra do Prado

**Conselho Técnico Científico:**

Prof. Bernardo Geisel }  
Ruy Ribeiro Franco } pelo C.N.Pq

Francisco J. H. Maffei }  
J. Moura Gonçalves } pela U.S.P.

**Divisões Científicas:**

Física Nuclear- Chefe: Prof. M.D. Souza Santos

Física de Reatores- Chefe: Prof. P. Saraiva  
de Toledo

Radioquímica - Chefe: Prof. Fausto W. Lima

Radiobiologia - Chefe: Prof. R.R. Pieroni

Engenharia Nuclear- Chefe: Prof. L.C. Prado

# SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS EM URÂNIO †

Alcídio Abrão

## Introdução

A determinação de terras raras em urânio metálico e seus compostos apresenta um interesse muito grande, pois algumas das terras raras possuem tão alta secção de choque de absorção para neutrons que traços destes elementos nos materiais usados na tecnologia nuclear pode condenar o uso dos mesmos.

O método mais sensível de determinação de terras raras individuais é a radioativação com neutrons, vindo em segundo lugar a espectrografia ótica, onde geralmente as terras raras são coprecipitadas com hidróxido de ferro e os óxidos, obtidos por calcinação, são espectrografados.

Muitos pesquisadores têm aplicado o método de ativação com neutrons à determinação de uma terra rara em outra, por exemplo, disprósio em ítrio (1), cério em lantânio e samário em cério (2).

Comparando o método espectrográfico com a radioativação podemos mencionar o trabalho de Ketelle e Boyd (3), que determinaram túlio como impureza no óxido de érbio espectrograficamente puro, fazendo a cromatografia em resinas iônicas após a irradiação; aqueles autores detectaram cerca de 10 ppm (partes por milhão) de túlio, impureza não detectada espectrograficamente.

Contudo, no método de radioativação apresentam-se certos inconvenientes e interferências, decorrentes do próprio mecanismo

2.

de radioativação, especialmente quando se trata de determinar traços de elementos das terras raras em urânio; si a separação química terras raras-urânio não for eficiente pode ocorrer fissão do urânio cujos produtos vão interferir na determinação. Originam-se aí as seguintes terras raras: La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu.

A Tabela I dá a sensibilidade dos métodos espectrográfico e por radioativação na análise das terras raras.

Sem se preocupar muito com as outras terras raras, no caso do urânio e outros materiais usados na tecnologia nuclear, a determinação daqueles elementos é feita espectrograficamente para as terras de maiores secções de choque, isto é, gadolínio, disprósio, erbio, samário e európio.

### Terras Raras em Urânio

A excitação direta do urânio produz um espectro altamente complexo e cobre as linhas das impurezas, principalmente quando estas são da ordem de partes por milhão. Assim, torna-se obrigatória a separação das impurezas antes de volatilizá-las para se obter o espectro.

Observações de que os constituintes de uma amostra distilam com velocidades diferentes, dependendo de sua volatilização, principalmente quando a amostra é aquecida em eletrodos de grafite no formato de pequenos fornos, em arco de corrente direta, conduziram ao método conhecido como "distilação com carregadores". Scribner e Mullin (4) aplicaram estas propriedades à determinação de um grande número de impurezas no urânio, usando óxido de gálio como carregador e estabilizador do arco. O óxido de gálio apresen-

ta para isso várias vantagens: é fácil de ser preparado em alto grau de pureza, tem ponto de ebulição intermediário em relação a grande número de impurezas, apresenta espectro simples, não é higroscópico e facilmente é incorporado à amostra por simples moagem manual em almofariz. São analisados assim 27 elementos: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, V e Zn; entre eles alguns não podem ser determinados com radioativação por neutrons, como Li, B, (meias vidas muito curtas), Be (meia vida muito longa), Pb (secção de choque para captura neutron- muito pequena) (5).

Mas no caso das terras raras o método de distilação com carregadores não pode ser aplicado com sucesso, pois elas formam óxidos do tipo refratário, com pontos de ebulição superiores ao do óxido de gálio. Por essa razão são separadas quimicamente e depois espectrografadas à parte.

As terras raras juntamente com Sc, Y e Th são separadas e determinadas espectrograficamente, sendo geralmente coletadas com hidróxidos de ferro ou lantânio e os óxidos obtidos são diluídos com grafite e volatilizados em eletrodos de grafite.

O primeiro problema que aparece é exatamente a separação das terras raras do urânio quando estas estão presentes em concentrações de partes por milhão, muitas vezes em frações de partes por milhão. Neste caso a massa de urânio a ser manipulada pode variar de 50 a 250 gramas, dificultando já as operações analíticas.

Banks, Thompson e O'Laughlin (6) separaram terras raras de urânio na concentração de 100-200 partes por milhão e as determinaram colorimetricamente. Nesta concentração foi possível a separação por meio de resina aniônica, retendo o urânio como complexo negativo de sulfato.

Lerner e Pinto (7) separaram os elementos das terras raras de Be, Mg, Zr, Ti, aço inoxidável e urânio e a determinação foi feita espectrograficamente. No caso de urânio as terras raras eram coletadas com Th precipitando-se o fluoreto duplo de Tório e amônio,  $\text{ThNH}_4\text{F}_6$ , contendo as terras raras e posterior eliminação do Th com 8-hidroxiquinolina/cloroformio. Mas aquêles autores usaram apenas 5 gramas de urânio e fizeram adições de 25 microgramas de cada uma das seguintes terras: Sm, Gd, Dy e Er. Para quantidades variando de 5 a 10g de urânio este método pode ser aplicado analiticamente, mas para massas de 50 a 250 g de urânio as dificuldades analíticas são tão grandes que limitam o processo. Para urânio contendo apenas frações de partes por milhão ou algumas partes por milhão de terras raras, tem-se que manipular massas de urânio atingindo até 250 gramas. Assim torna-se impraticável a aplicação dos métodos de Banks e autores (resinas aniônicas) e também o de Lerner (coprecipitação com fluoreto de tório), (6,7).

A alternativa seria extrair o urânio e deixar em solução, livre de urânio, as terras raras. Neste método o urânio é extraído como cloreto de uranila com TBP (fosfato de tributila) (9). Após uma sequência de 7 extrações com TBP, as terras são coletadas da fase aquosa juntando-se carregador de La neutralizando com NaOH 50% e precipitando com  $\text{NH}_4\text{OH}$ /água oxigenada para eliminar urânio, fazendo-se precipitação dupla. Finalmente o Th é separado das terras por precipitação com hexamina, numa operação demorada, necessitando digestão prolongada para coagulação do precipitado de Th. Este processo, conduzido assim, é demorado, necessitando muito tempo para as separações das fases em 7 extrações com TBP e depois a separação do Th com hexamina é delicada e também demorada.

No método descrito no presente trabalho foi aproveitada a boa extração do cloreto de uranila em ácido clorídrico aproximadamente 5M, com TBP, mas aplicando uma só extração, sem se preocu-

par com o urânio não extraído. Este urânio não extraído pode ser da ordem de 1 a 10 gramas, quando se parte de 50 a 250 gramas e se ajustam as condições de extração, isto é, concentração em cloreto de uranila e acidez livre (ácido clorídrico) e TBP sem diluente orgânico. À fase aquosa junta-se coletor de tório e faz-se a precipitação do fluoreto duplo de tório e amônio o qual coleta as terras raras, Sc e Y. Em seguida faz-se a separação do Th e terras raras segundo Lerner "et al" (7).

Trabalhando-se com amostras de 100g de urânio e usando - se európio marcado (Eu-152) foi possível verificar a eficiência das separações comprovando-se que não há perda de terras raras durante todo o processamento.

Assim, com o nosso método, evitou-se uma separação exaustiva da totalidade do urânio com 7 sucessivas extrações com TBP e depois com duas precipitações com  $\text{NH}_4\text{OH}$  - água oxigenada e carregador de lantânio e, por outro lado, foram contornadas as limitações analíticas apresentadas quando se tem de precipitar alguns miligramas de Th em massas de 50 a 250 g de urânio com ácido fluorídrico.

O método é relativamente rápido, podendo-se chegar aos óxidos de terras raras no final de um período de 6 horas. O cloreto de uranila da fase orgânica pode ser recuperado, agora livre de terras raras, Th, Sc e Y, por lavagem com água quente seguida de lavagem com soluções diluídas de carbonato de amônio. A recuperação deste urânio não deixa de ser importante, levando-se em conta principalmente o caso de plantas piloto de purificação de urânio.

### Reagentes

- 1) Fosfato de tributíla (TBP) grau comercial



6.

- 2) Diluente tipo hidrocarboneto: kerosene ou varsol
- 3) Solução de cloreto de lantânio: 1,1728g de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Adicionar 25 ml de ácido clorídrico concentrado, aquecer até dissolver e diluir a um litro. Esta solução contém 1 mg de La por ml.
- 4) Solução de hidróxido de amônio saturada, preparada borbulhando-se gás  $\text{NH}_3$  em água destilada e gelada, até que a absorção seja pequena evidenciada pela formação de bolhas grandes.
- 5) 8-hidroxiquinolina. Eastman Organic Chemicals Co.
- 6) Európio-152, traçador não livre de carregador
- 7) Nitrato de tório,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , de grau analítico
- 8) Ácido oxálico P.A.
- 9) Ácido perclórico 70%, P.A.
- 10) Ácido acético glacial, P.A.
- 11) Clorofórmio P.A.
- 12) Hexamina

### Aparelhos

- a) Espectrografo (grating) da Jarrel-Ash Co., montagem Ebert, para chapas de 20", de 5,07 angstrom /mm na 1ª ordem
- b) microfotometro de leitura direta, da Jarrel-Ash Co.

### Procedimento

1. Preparação de  $\text{UO}_3$ . Partindo-se de diuranato de amônio, este pode ser transformado em  $\text{UO}_3$  por aquecimento controlado entre 300 e 350° C; e partindo-se de  $\text{U}_3\text{O}_8$  ou urânio metálico, estes devem ser dissolvidos com ácido nítrico, a solução evaporada em banho-maria até cristalizar o nitrato de uranila e este calcinado cuidadosamente, até obtenção de  $\text{UO}_3$ , 1º em chapa elétrica e final-

mente num forno a 350° C, durante 2 horas.

2. Preparação do clorêto de uranila

a) Sobre 120 g de  $UO_3$ , num copo de 250 ml, juntam-se 70 ml de ácido clorídrico concentrado. Agitar e aquecer até dissolução completa evitando que o material forme grumos. Havendo apreciável quantidade de  $U_3O_8$  (partículas escuras), êste deve ser filtrado e transformado em cloreto.

b) tratamento do resíduo insolúvel,  $U_3O_8$

Filtrar a solução num cadinho poroso e lavar o resíduo com ácido clorídrico. Transferir o cadinho para um copo, juntar ácido nítrico e aquecer até dissolução. Evaporar até secura e calcinar em chapa quente, com temperatura média até transformação do nitrato em  $UO_3$ . Dissolver o  $UO_3$  com ácido clorídrico e reunir à solução de cloreto de uranila original.

3. Extração com TBP

Transferir a solução fria para um funil separatório de um litro, lavando o copo com HCl até completar o volume final de 120ml. Adicionar 200 ml de TBP e agitar durante 1 minuto. Esperar as fases se separarem e retirar a fase orgânica (inferior). Lavar a fase aquosa com 50 ml de kerosene ou varsol, esperar decantar, separar as duas fases, passando a fase aquosa para um copo e evaporar até secura, em banho-maria.

4. Precipitação do fluoreto duplo de tório e amônio

Retomar o cloreto de uranila cristalizado, com algumas gotas de ácido nítrico e 40 ml de água e transferir para um copo de plástico, de 150 ml. Adicionar 5 ml de ácido fluorídrico 48% e em seguida, sob agitação constante, juntar 200 mg de nitrato de tório

8.

dissolvido em 10 ml de água. Adicionar depois 3 g de fluoreto de amônio e agitar até que o sal se dissolva. Quando o fluoreto de tório se apresentar granular, cristalino, transferir para tubos plásticos e centrifugar a 2 000 rpm durante 5 minutos, desprezar o sobrenadante.

O precipitado é transferido para o mesmo copo plástico com 10 ml de água. Juntam-se 1 grama de ácido bórico sólido e 5 ml de ácido nítrico concentrado. Agitar até que a dissolução seja completa, juntando um pouco de água si for necessário. Transferir para um copo de 600 ml, diluir a 300 ml e juntar 1 grama de ácido oxálico dissolvido em 50 ml de água quente. Aquecer a solução até fervura, deixar esfriar, centrifugar os oxalatos, lavando uma vez com solução de ácido oxálico 1%.

#### Destruição dos Oxalatos

Aos oxalatos, ainda no tubo da centrífuga, juntar 15ml de ácido nítrico concentrado e 1 ml de ácido perclórico 70%, agitar com bagueta de vidro, transferir para um copo pequeno e aquecer em chapa até dissolução completa. Evaporar a solução até quasi secura. Retomar o resíduo com 2 ml de ácido nítrico concentrado e 5 ml de água. Si a solução não for clara, repetir a evaporação até quasi secura, após a adição de mais algumas gotas de ácido perclórico 70%. Diluir a solução aproximadamente a 100 ml e reprecipitar os oxalatos com 1 grama de ácido oxálico dissolvido em 30 ml de água quente. Após a destruição do 2º oxalato como antes descrito, retomar o resíduo com 2 ml de ácido nítrico concentrado e diluir a 50 ml.

#### Separação Tório-Terras Raras

A solução juntar 10 ml de ácido acético glacial e ajustar o pH aproximadamente a 2, usando pH metro, com hidróxido de amônio

concentrado. Esfriar à temperatura ambiente, juntar 3g de 8-hidroxiquinolina e ajustar o pH a 4.20 (hidróxido de amônio e ácido acético). Transferir para um funil separatório de 250 ml.

Extraír com 5 porções de 10 ml de 8-hidroxiquinolina em clorofórmio (10g em 50 ml) e lavar com 2 porções de 25 ml de clorofórmio.

Transferir a solução para um copo de 250 ml. Adicionar 1mg de lantânio como solução de nitrato de lantânio. Juntar hidróxido de amônio concentrado (1/10 do vol. da solução) e aquecer até que o precipitado flocule. Filtrar usando Whatman nº 42, lavar o precipitado com solução diluída e quente de hidróxido de amônio e calcinar em cadinho de platina, determinando finalmente a massa dos óxidos obtida. Os óxidos estão prontos para a determinação espectrográfica.

#### Determinação espectrográfica

Para a determinação espectrográfica, 0,5 mg dos óxidos foram diluídos com 2,5 mg de grafite espectrograficamente pura e colocados em eletrodos de grafite de 1/32" (ânodo), fixado por um pedestal de grafite. O cátodo era também de grafite (Figura 1).

#### Condições de Volatilização

A chapa fotográfica foi obtida nas seguintes condições:

Chapa fotográfica: SAI, Eastman Kodak Co.

arco: d.c. 15 amperes, curto-circuitado com 1 barra de cobre

fenda: 10 micra

Pré-arco: não

10.

Exposição: 40 segundos

Sector: 1-5

granting mask: 1/2"

Padrões: Na mesma chapa e nas mesmas condições, foram expostos 5 padrões consistindo de matriz de Y e La (50% cada) e conteúdo respectivamente 2,4,10,20, 40 e 200 microgramas de cada um dos elementos: Gd, Dy, Er, Sm, Eu.

#### Leituras e resultados

Os elementos procurados foram examinados densitometricamente para os quais se usaram os seguintes comprimentos de ondas:

<u>Elementos</u>	<u>Comprimento de onda</u>
Dy	3407,80
Gd	3422,47
Eu	3971,99
Er	3264,78
Sm	3634,27
La	3376,33

O lantânio fôra adicionado como carregador para as terras raras e usado também como padrão interno para os cálculos das outras linhas. A Tabela II apresenta os resultados das análises efetuadas com urânio nuclearmente puro preparado na Usina Piloto funcionamento na Divisão de Radioquímica do I.E.A..

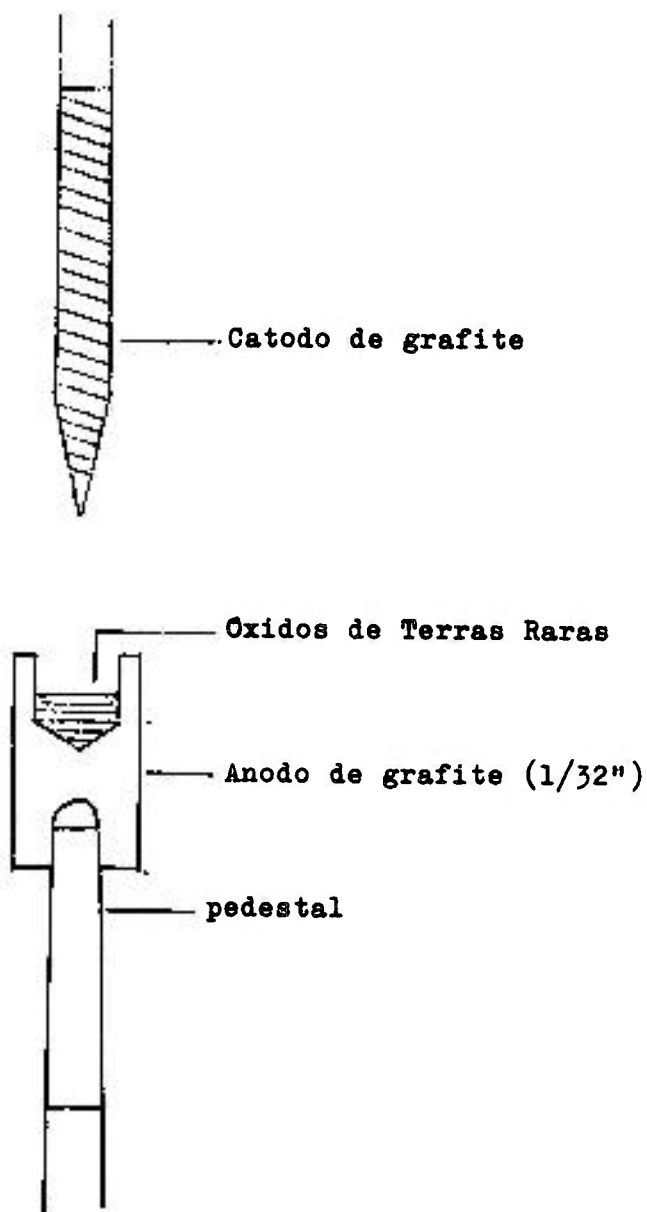


Fig. 1 - Eletrodos.

TABELA 1 (8)

Sensibilidade comparativa entre métodos espectrógraficos e radio-ativação			
Elemento	Método Espectrografico arco D.C. (prática) microgramas.	Radioativação <sup>2</sup> microgramas	Radioisótopo contado
Lutécio	1,4	0,0001	Lu-177 (6,8 dias)
Iterbio	0,3	0,0004	Yb-175 (4,2 dias)
Tulio	-	0,001	Tm-170 (129 dias)
Holmio	1,4	0,0002	Ho-166 (27,2 horas)
Itrio	0,4	0,002	Y -90 (61 horas)
Disprosio	1,4	0,07	Dy-166 (82 horas)
Terbio	2,0	0,001	Tb-160 (73 dias)
Gadolínio	2,0	0,04 0,02	Tb-161 (7 dias) Gd-159 (18 horas)
Európio	0,3	0,001	Eu-152 (13 anos)
Samário	3,0	0,0002	Sm-153 (46 horas)
Neodímio	-	0,04	Nd-147 (11,6 dias)
Praseodímio	-	0,002	Pr-142 (19,3 horas)
Cerio	4,0	0,08	Ce-143 (33 horas)
Lantânio	2,0	0,001	La-140 (40 horas)

D

Nota: Massas de terras raras necessárias para se ter 400 cpm (contagens por minuto), numa eficiência 20%, após separação na coluna de resina; tempo de irradiação: 8 dias e fluxo de  $2 \times 10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/seg.

TABELA II

Determinação de Terras Raras em  $U_3O_8$   
produzido na Planta Piloto do I.E.A.

Sao Paulo - L. A. IEA-26

<u>Elementos</u>	<u>ppm</u>
Dy	0,15
Sm	0,30
Gd	0,025
Eu	< 0,02
Y	1,00
Yb	0,005
Pr, Nd, Sc, Ho, Tb, Ce -	não detectados
Th+Si+Mg+Ca+Al	aprox. 5,0

R E S U M O

Os elementos das terras raras (em concentração de ppm) principalmente as de elevadas secções de choque para captura de neutrons térmicos, isto é, Gd, Dy, Er, Sm e Eu, são determinados espectrograficamente após separação do urânio. Foi feita extração do clorêto de uranila com TBP e posterior coprecipitação das terras com fluoreto duplo de tório e amônio e finalmente separação do tório com 8-hidroxiquinelina - cloroformio e coprecipitação das terras com hidróxido de lantânio (espectrograficamente puro). Os óxidos foram diluídos com grafite e volatilizados em arco de corrente contínua.

S U M M A R Y

Traces of Rare Earths elements, mainly those possessing high thermal neutron absorption cross sections: Gd, Dy, Er, Sm,



and Eu, were spectrographic determined after chemical separation from uranium. Uranyl chloride in hydrochloric acid was extracted with TBP and then the rare earths were coprecipitated with thorium ammonium fluoride and finally Th was removed with 8-quinolinol in chloroform and the rare earths coprecipitated with spectrographic pure lanthanum hydroxide. The oxides were diluted with spec pure graphite and burned in a d.c. arc.

#### AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos ao Dr. C. J. Rodden, Diretor dos Laboratórios da Comissão Americana de Energia Atômica em New Brunswick, New Jersey, pela orientação e discussão referentes a este trabalho.

#### REFERÊNCIA

- 1) Von Hevesy e H. Levi, Math. Fys. Medd. 14, (1936)
- 2) H. W. Kohn e E. R. Tompkins - ORNL - 390 Nov. 1949
- 3) B. H. Ketelle e G. E. Boyd - J. Amer. Chem. Soc. 69, 2.800, (1947)
- 4) Scribner, B. F. e Mullin, H. R. - Carrier distillation method for spectrographic Analysis and its Application to the Analysis of Uranium - base materials - J. Research Natl. Bur- Standards, 37 -379-89 (1946).
- 5) Abrão, A.  
Análises por Ativação: determinação simultanea de ouro e urânio. Selecta Chimica (no prelo)
- 6) Charles V. Banks, James A. Thompson, J. W. O'Laughlin, Anal. Chem. 30, 1792, (1958).
- 7) M. W. Lerner e L. J. Pinto - Anal. Chem. 31, 549 (1959).

and Eu, were spectrographic determined after chemical separation from uranium. Uranyl chloride in hydrochloric acid was extracted with TBP and then the rare earths were coprecipitated with thorium ammonium fluoride and finally Th was removed with 8-quinolinol in chloroform and the rare earths coprecipitated with spectrographic pure lanthanum hydroxide. The oxides were diluted with spec pure graphite and burned in a d.c. arc.

#### AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos ao Dr. C. J. Rodden, Diretor dos Laboratórios da Comissão Americana de Energia Atômica em New Brunswick, New Jersey, pela orientação e discussão referentes a este trabalho.

#### REFERÊNCIA

- 1) Von Hevesy e H. Levi, Math. Fys. Medd. 14, (1936)
- 2) H. W. Kohn e E. R. Tompkins - ORNL - 390 Nov. 1949
- 3) B. H. Ketelle e G. E. Boyd - J. Amer. Chem. Soc. 69, 2.800, (1947)
- 4) Scribner, B. F. e Mullin, H. R. - Carrier distillation method for spectrographic Analysis and its Application to the Analysis of Uranium - base materials - J. Research Natl. Bur- Standards, 37 -379-89 (1946).
- 5) Abrão, A.  
Análises por Ativação: determinação simultanea de ouro e urânio. Selecta Chimica (no prelo)
- 6) Charles V. Banks, James A. Thompson, J. W. O'Laughlin, Anal. Chem. 30, 1792, (1958).
- 7) M. W. Lerner e L. J. Pinto - Anal. Chem. 31, 549 (1959).

14.

8) F. W. Cornish - A. E. R. E. C/R - 1224 - Atomic Energy Research  
Establishment Harwell, Berks, 1956.

9) C. J. Rodden - TID - 7003 (Del), Currente Procedures for the  
Analysis of  $UO_3$ ,  $UF_4$  and  $UF_6$ .