

BR 701228



**CONTROLE DO FRACIONAMENTO DE TERRAS RARAS EM UMA UNIDADE
PILOTO PELA TÉCNICA DA ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO**

Roberto Friedmann

DISSERTAÇÃO E TFSE - IEA 046

MARÇO/1978

**CONTROLE DO FRACIONAMENTO DE TERRAS RARAS EM UMA UNIDADE
PILOTO PELA TÉCNICA DA ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO**

Roberto Friedmann

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Engenharia" - Orientador Dr. Alcides Abrão.
Apresentada e defendida em 18 de julho de 1977,
na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JULHO/1977

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabeth Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPE - PRESIDENTE

Paulo Ribeiro Piaroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

ÍNDICE

	Página
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Generalidades	1
1.1.1 – Obtenção e Fracionamento dos Lantanídeos no Brasil	2
1.1.2 – A Análise Espectroquímica dos Lantanídeos	4
1.2 – Objetivo	5
1.3 – Método Utilizado	6
2 – ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE EMISSÃO	6
2.1 – Introdução	6
2.2 – Tipos de Excitação	7
2.3 – Efeitos da Matriz	8
2.4 – A Emissão de Espectros de Banda no Arco	8
2.5 – Bandas de Cianogênio	9
2.6 – Supressão das Bandas de Cianogênio	9
2.7 – Câmara de Controle da Atmosfera para Análises Espectroquímicas	10
3 – PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1 – Equipamentos, Acessórios e Materiais Utilizados	11
3.1.1 – Espectrógrafo de Emissão	11
3.1.2 – Fonte de Excitação	11
3.1.3 – Microfotômetro Comparador	13
3.1.4 – Fotoprocessador	13
3.1.5 – Placas Fotográficas	13
3.1.6 – Eletrodos de Grafita	13
3.1.7 – Filtro Óptico	13
3.1.8 – Rotâmetros	13
3.1.9 – Câmara de Atmosfera Controlada	13
3.2 – Preparação de Padrões e Amostras	17
3.3 – Estudos Preliminares	19
3.3.1 – Tempos Espectrográficos	19
3.3.1.1 – Mistura com Cloreto de Prata e Cloreto de Prata + Grafita	19
3.3.1.2 – Mistura com Sulfato de Amônio	19
3.3.1.3 – Mistura com Pó de Grafita, em Proporções Variadas	19
3.3.2 – Carga e Tipos de Eletrodos	20
3.3.3 – Filtros Ópticos	20

3.3.4 – Estudo de Placa de Exposição Contínua	20
3.3.5 – Uso de Atmosferas Controladas	21
3.3.6 – Estudo do Padrão Interno	21
3.4 – Preparação dos Eletrodos e da Câmara de Atmosfera Controlada	22
3.5 – Condições Experimentais	22
3.6 – Curvas de Calibração da Emulsão Fotográfica	23
3.7 – Curvas Analíticas	24
3.8 – Procedimento para a Análise de Lantanídeos em Matrizes de Terras Raras	26
4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	26
4.1 – O Método Espectrográfico	26
4.2 – Aplicação do Método	30
4.3 – Limites de Detecção	31
4.4 – Precisão, Exatidão e Aceitabilidade do Método Proposto	31
APÊNDICE	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

CONTROLE DO FRACIONAMENTO DE TERRAS RARAS EM UMA UNIDADE PILOTO PELA TÉCNICA DA ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO

Roberto Friedmann

RESUMO

Apresenta-se um método espectroquímico para a determinação de Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Y em óxido de lantânio purificado, Gd, La, Dy, Sm, Y e Nd em óxido de cério purificado e La, Sm, Dy, Gd, Y e Eu em óxido de neodímio purificado.

O método envolve a excitação, em arco de corrente contínua, de uma amostra constituída da mistura, em partes iguais, de óxidos de lantanídios e grafite em pó. Projetou-se um dispositivo para controle da atmosfera na região da coluna do arco, empregando-se a mistura gasosa composta de 90% de argônio e 20% de oxigênio, cuja principal finalidade é evitar a formação de bandas de cianogênio.

Desenvolveu-se o método para o controle da qualidade dos concentrados de lantanídios separados e purificados por colunas de troca iônica, no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

A faixa de concentrações varia, aproximadamente, de 0,002 a 2%, dependendo da matriz e do elemento a ser analisado.

Fêz-se uma aplicação de regras para o estudo da exatidão, precisão e aceitação do método proposto, para cada um dos elementos estudados em cada uma das matrizes. Os valores para o erro total (aceitabilidade) variam, aproximadamente, de 18 a 48%.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

O termo "terra rara" foi aplicado, inicialmente, apenas aos sesquióxidos componentes das terras céricas e fricas. Entretanto, esta expressão é mais frequentemente utilizada para descrever os próprios elementos do que seus óxidos. Dadas as diferenças de interpretação, a respeito de que elementos constituem o grupo das terras raras MARSH⁽³⁸⁾ em 1947 propôs o termo "lantanídios" para eliminar a confusão criada pela expressão "terra rara".

Os elementos lantanídicos são constituídos pelo lantânio, cério, praseodímio, neodímio, (promécio), samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio, de números atômicos 57 a 71. Incluem-se neste grupo o ítrio, de número atômico 39 e o escândio, de número atômico 21, constituindo-se o todo no chamado grupo das terras raras, dada a grande semelhança física e química destes dois últimos como os demais elementos relacionados.

Os elementos lantanídicos diferem entre si no número de elétrons do orbital 4f, no número de prótons no núcleo e no tamanho do raio iônico cristalino. O tamanho dos átomos e íons é determinado tanto pela carga do núcleo como pelo número e grau de preenchimento das camadas eletrônicas. Em geral, há um aumento no tamanho do átomo com o aumento do número atômico, correspondendo ao fato de que o efeito da adição de elétrons em níveis cada vez mais elevados supera os efeitos da contração decorrente da tração produzida pela maior carga do núcleo. Na série dos lantanídios, do lantânio ao lutécio, entretanto, resulta uma diminuição geral no tamanho do raio iônico com o aumento do número atômico; este fato se deve à adição de elétrons aos orbitais 4f que não pode compensar os efeitos da carga nuclear aumentada. Esta diminuição de tamanho do raio iônico é conhecida como "contração lantanídica".

Até o início deste século, os lantanídeos foram utilizados quase exclusivamente como matéria prima para a confecção de ligas de elementos do grupo cérico como o ferro, formando o chamado "mischmetal"; mais recentemente, motivado pelo desenvolvimento das modernas indústrias de materiais ópticos e magnéticos, dos computadores, da eletrônica, da petroquímica e da tecnologia nuclear, as terras raras de alta pureza química tornaram-se de interesse mundial.

Algumas das aplicações das terras raras estão indicadas na tabela I, segundo um levantamento feito por OIWA⁽⁴⁴⁾ e ROSKILL⁽⁴⁶⁾, este último apresentando resultados de observações feitas em 1966, principalmente na Inglaterra, onde 70% das terras raras são destinadas à indústria eletrônica, 10% aos catalizadores petroquímicos e o restante a diversas outras aplicações.

No Brasil, o baixo consumo observado justifica-se, em parte, pelo alto preço destes elementos de alta pureza; a aplicação dos lantanídeos é quase totalmente destinada à fabricação de pedras de isqueiro (mischmetal) e ainda uma quantidade muito pequena às indústrias metalúrgicas e ópticas. Na tecnologia nuclear, o controle da presença de alguns dos elementos lantanídicos nos elementos combustíveis, a saber, o gadolínio, o disprósio, o samário e o európio, assume grande importância. Estes, por apresentarem alta seção de choque de captura para neutrons térmicos, constituem impurezas prejudiciais ao bom desempenho dos combustíveis nucleares. Em uma mistura natural de elementos lantanídeos, o gadolínio contribui com cerca de 75% para a seção de choque total, sendo de 19,3 e 2% aproximadamente, as respectivas contribuições dos elementos samário, disprósio e európio⁽⁷⁾.

1.1.1 – Obtenção e Fracionamento dos Lantanídeos no Brasil

A obtenção industrial das terras raras no Brasil está diretamente ligada ao aproveitamento da monazita. Sua ocorrência, assim como na Índia e na Austrália, está situada entre as maiores do mundo. Segundo uma estimativa feita em 1969⁽³³⁾, calculava-se em cerca de 120 mil toneladas.

Localizada principalmente nas praias do litoral sul dos Estados da Bahia e Espírito Santo e norte do Estado do Rio de Janeiro, a monazita brasileira tem uma composição média de 60 a 65% de óxidos de terras raras do grupo cérico, "28%" de óxido de fósforo, 5 a 6% de óxido de tório e de 0,15 a 0,35% de óxido de urânio⁽³¹⁾.

Cinquenta por cento do total das terras raras da monazita, aproximadamente, expressos como óxidos, são constituídos de óxido de cério e o restante, em ordem decrescente, de óxidos de lantânio, neodímio, praseodímio e samário e 1 a 5% de óxidos de ítrio e terras ítricas (európio, gadolínio, térbio, disprósio, érbio, hólmio e túlio)⁽⁷⁾.

As areias monazíticas estão misturas a outras espécies minerais contendo cerca de 25% de minerais pesados dos quais a monazita representa de 6 a 8%. Estas areias devem, portanto, sofrer um tratamento prévio para concentração da monazita propriamente dita. Proceda-se, normalmente, a uma separação no próprio local, do quartzo, dos minerais mais densos, sendo os principais a monazita, a ilmenita, o zircão, o rutilo e a magnetita. Essas areias monazíticas são separadas, na cidade de São Paulo, na Nuclemon, uma das empresas da NUCLEBRÁS, de tal forma que a monazita bruta passa primeiramente por processos físicos e mecânicos para atingir um teor de 90% em monazita pura. Em seguida, faz-se um ataque alcalino para a separação das terras raras, urânio e tório, do fosfato: este, pela decomposição dos fosfatos das terras raras com hidróxido de sódio é aproveitado no filtrado na forma de fosfato trissódico. Efetua-se, então, uma dissolução clorídrica seguida de operações de concentração e cristalização, originando um concentrado final denominado "clorato de terras raras"⁽³¹⁾. Este concentrado é a matéria prima para obtenção das várias frações individuais das terras raras.

A separação individual das terras raras é muito difícil de ser alcançada em virtude da semelhança no comportamento químico. UMEDA^(53,54) desenvolveu um extenso trabalho no Centro de

Tabela I

Aplicação dos Elementos Lantanídicos

Elemento	Subst. Fluor. resc.		Micro-ondas				Energia Atômica			Metalurgia				Cerâmica										
	Televisão	Iluminação	Grânadas	Ímas	Capacitores	Lasers	Controle	blindagem	Construção	Catalisadores	Fundição	Aço	Metais ã ferr.	Descorantes	Absorv. de UV	Modificadores	Corantes p/ vidro	Ag. polidores	Corantes	Esmalte	Frita	Refratários		
Sc	0	0																						
Y	X	X	X	X	0	X	X	0	0	0	0	X		X										X
La	0	0		0	X	0			X	0	0	0		X										0
Ce	0		0						X	X	0			X	X	X	X	X	X	X	X	0		0
Pr				0	0				0	0	0	0		0	X	X								0
Nd		0		X	X				0	0	0	X		0	X									0
(Pm)																								
Sm	0	0	X	0	0		0	0	0	0	0													
Eu	X	X					X	X	0	0										0				
Gd	X	0	X				X	X	0	0	0	0	0											
Tb	0	0					X														0			
Dy	0	0			X	0	X	0	0	0	0									0				
Ho	0		0		X				0											0				
Er	0	0					X	0		0									X					
Tm	0								0											0				
Yb																				0				
Lu	0					X																		
Misturas			X						X	X	X	X							X				X	0

X - em uso corrente

0 - em estágio de desenvolvimento

(Chem. Economy and Eng. Review, Japan, 28, June 1970)

Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, em São Paulo, para a obtenção de alguns elementos lantanídicos individuais (cério, praseodímio, neodímio, lantânio e samário) com pureza acima de 95%. Aplicou as técnicas da precipitação homogênea e troca iônica, partindo dos concentrados de cloretos de terras raras fornecidos pela Nuclemon.

No referido trabalho^(53,54), faz-se a separação seletiva do cério aplicando-se a técnica da precipitação homogênea fracionada; neste tratamento o Ce-III é oxidado a Ce-IV por meio de hidrólise da uréia e uso de água oxigenada. Obtém-se, como primeiro precipitado, um hidroxicarbonato de Ce-IV. O fracionamento das demais terras raras contidas no filtrado também se faz por meio de hidrólise da uréia, obtendo-se as várias frações de hidroxicarbonatos de terras raras enriquecidas em neodímio, praseodímio, samário e um filtrado final enriquecido em lantânio.

Deu-se, neste trabalho, atenção especial às frações enriquecidas em lantânio e neodímio, bem como ao concentrado de cério separado na fase inicial do processo de fracionamento citado anteriormente.

1.1.2 – A Análise Espectroquímica dos Lantanídios

Os métodos químicos usuais de análise por via úmida não podem ser aplicados a todas as terras raras, dadas suas propriedades químicas semelhantes. Embora tenham sido desenvolvidos métodos gravimétricos, usando oxalatos, quelantes como o ácido etilendiaminotetracético (EDTA) e um indicador adequado⁽¹⁷⁾, para a determinação das terras raras totais presentes em uma amostra, os métodos não são suficientemente específicos para determinar um elemento lantanídico na presença dos outros.

Para a análise dos lantanídios individuais, as determinações devem basear-se nas propriedades físicas dos elementos. Em geral, as propriedades consideradas são os espectros de absorção, de emissão óptica, de emissão de raios-X e o de massa. Pode-se mencionar também a determinação por radioativação, que vem sendo aplicado amplamente nos últimos vinte anos.

A espectrografia de emissão é uma das técnicas mais satisfatórias para a determinação de lantanídios em concentrados de terras raras. Embora existam problemas de interferência espectral, a análise espectrográfica permite determinar individualmente os elementos lantanídicos com boa sensibilidade, salvo algumas exceções.

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura, referentes à análise espectroquímica de lantanídios, menciona a utilização da técnica de mistura dos óxidos dos elementos lantanídicos com grafite em pó, em proporções variadas e excitação das amostras em arco de corrente contínua. FASSEL e colaboradores^(13,14), ISHIDA⁽²⁶⁾, KNISELEY⁽³⁰⁾, GRAMPHUROIT^(19,20), MURTY⁽⁴⁰⁾ e GHODGAONKAR⁽¹⁸⁾ analisaram alguns lantanídios em matriz de óxidos de lantanídios purificados, utilizando a técnica de mistura, em partes iguais, com grafite em pó e excitação em arco de corrente contínua. ISHIDA⁽²⁶⁾ utilizou a relação 1:3, em massa, dos óxidos e grafite em pó, na análise de oxalatos de terras raras por excitação com descarga de centelha. O manual do Laboratório Analítico da National Lead Company of Ohio⁽⁴²⁾ recomenda a utilização de uma mistura na proporção de uma parte de óxido das terras raras para duas vezes e meia de uma mistura também constituída de sulfato de amônio e grafite na proporção 1:1, preparada previamente; faz-se a excitação por meio de um arco de corrente contínua em eletrodos de grafite. FASSEL⁽¹²⁾, em um de seus trabalhos, utilizou uma mistura constituída de óxidos de terras raras (amostra), óxido de cério e grafite, na proporção 1:4,5, respectivamente, para a determinação de misturas complexas de lantanídios.

Outros pesquisadores fizeram uso de amostras na forma de solução, em muitos casos evaporadas nos próprios eletrodos. SELWOOD⁽⁴⁷⁾ determinou lantanídios em soluções concentradas de neodímio e ítrio, evaporadas em eletrodos de grafite e excitação com um arco de corrente contínua. McCARTHY et

ali⁽¹³⁴⁾, na presença de ácido nítrico, experimentaram algumas terras raras em soluções concentradas de lantânio e neodímio excitadas em eletrodos de grafita. GREEN⁽¹³⁷⁾ impermeabilizou eletrodos de cobre com uma película de polímero, e depois algumas excitações contendo algumas terras raras em matrizes de praseodímio, neodímio, samário, tértio, disprósio, hólmio, erbio e túlio e fez a excitação por meio de descarga de correntia.

Uma das dificuldades, inerentes à investigação dos elementos lantanídicos, pela técnica da espectrografia de emissão, é a presença de linhas emitidas pelos elementos. Sempre que se utilizam eletrodos de grafita para a excitação das amostras, esta situação apriva-se pelo aparecimento de bandas de cianogênio no espectro. A formação das bandas se deve à excitação do radical cianogênio (CN) formado no plasma do arco pela reação entre o carbono dos eletrodos e o nitrogênio do ar. Ocorrem na região de 3.500 a 4.800 Å, sendo em número de cinco. As "cabeças" das bandas estão situadas respectivamente em 3.530, 3.893, 4.216, 4.600 e 4.740 Å. Estas bandas, por possuírem muitas linhas, muito próximas umas das outras, mascararam diversas regiões de interesse analítico, onde estão situadas muitas das melhores linhas espectrais dos elementos lantanídicos.

Pesquisadores tentaram, muitas vezes, controlar a formação destas bandas. Uma alternativa para evitar esta situação seria a não utilização de eletrodos de grafita. ERFORD⁽¹³⁵⁾ apresenta as inúmeras vantagens da utilização de eletrodos de cobre e excitação por uma centelha de alta tensão. Um fator negativo, quanto ao uso de eletrodos de cobre, é a baixa sensibilidade em comparação com a que se obtém com eletrodos de grafita em arco de corrente contínua. Uma outra alternativa é a utilização de certos sais alcalinos que podem mascarar as bandas. FELDMAN e WHITE⁽¹³⁶⁾ empregaram o cloreto de lítio como supressor das bandas de cianogênio e tentaram estabelecer um método geral para elementos cujas linhas se sobrepõem às linhas de cianogênio no arco das bandas. Uma terceira possibilidade é o controle da atmosfera da região da amostra em presença do plasma.

Uma vez que o cianogênio é formado como produto de reação entre o carbono dos eletrodos e o nitrogênio presente no ar, ou com o oxigênio da atmosfera que não é ar, envolvendo os eletrodos na região do plasma do arco, pode eliminar a formação das referidas bandas. THYERS⁽¹³²⁾ apresenta um resumo das vantagens do emprego de uma atmosfera controlada na supressão das bandas de cianogênio; ele afirma que a escolha apropriada de um gás para uso como atmosfera inerte deve ser feita experimentalmente.

Vários autores experimentaram gases como o dióxido de carbono, o argônio, o hélio, o vapor d'água e suas misturas. Um dos primeiros trabalhos de aplicação do controle da atmosfera foi feito por WIGGINS⁽¹³⁷⁾ que usou uma atmosfera de vapor d'água na identificação das linhas mais sensíveis dos lantanídicos. FELDMAN e ELLENBURG⁽¹³⁵⁾ empregaram mistura de argônio e oxigênio na proporção 4:1, respectivamente, como atmosfera inerte, em um método de excitação por centelha de alta tensão, para a determinação de terras raras em amostras de urânio e tório. POPE et alii⁽¹³⁸⁾ também usaram a mistura gasosa com 80% de argônio e 20% de oxigênio para eliminar a formação das bandas na análise de óxido de érbio purificado. ISHIDA⁽¹³⁶⁾, utilizando-se da mesma mistura gasosa, determinou algumas terras raras em óxidos de európio, de tértio, de hólmio e de neodímio.

1.2 – Objetivo

Com o contínuo desenvolvimento dos métodos de produção de terras raras de grau de pureza elevado, dedicam-se cada vez mais esforços no sentido de aperfeiçoar os métodos e técnicas de análise e controle da qualidade já existentes.

O objetivo deste trabalho foi o estabelecimento de métodos espectrográficos diretos para o controle analítico de algumas frações de lantanídicos provenientes das separações dos diversos componentes de terras raras em uma unidade semi piloto. Especificamente, a determinação de algumas terras raras nos concentrados enriquecidos de urânio, néólio e neodímio^(133, 134).

Os métodos estudados aplicam-se, da mesma forma ao controle analítico de terras raras com elevado grau de pureza, utilizá-las na preparação de padrões para análise espectrográfica, para análises químicas diversas ou como matéria prima nas indústrias.

Para cada um dos métodos estabelecidos visou-se atingir limites de detecção suficientemente baixos que, permitissem efetuar os diversos controles analíticos com um mínimo de erro compatível com a técnica empregada e suas limitações.

1.3 – Método Utilizado

Neste trabalho desenvolveram-se três métodos: determinação de praseodímio, samário, európio, gadolínio, disprósio, e ítrio em matriz de óxido de lantânio purificado; determinação de gadolínio, lantânio, disprósio, samário, ítrio e neodímio em matriz de óxido de cério purificado e determinação de lantânio, samário, gadolínio, ítrio, európio e disprósio em matriz de óxido de neodímio purificado.

A técnica empregada consiste em misturar óxidos de terras raras com igual massa de grafita em pó e posterior excitação em arco de corrente contínua.

Utiliza-se um dispositivo em forma de câmara para controle da atmosfera na região da coluna do arco. Emprega-se, como atmosfera, uma mistura de 80% de argônio e 20% de oxigênio. A principal finalidade desta mistura é a de evitar a formação das bandas de cianogênio.

2 – ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE EMISSÃO

2.1 – Introdução

A análise espectroquímica faz uso da intensidade das linhas espectrais provenientes da dispersão da radiação emitida por átomos, íons e, algumas vezes, moléculas, quando devidamente excitados. Com os valores destas intensidades pode-se determinar as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra.

A excitação de uma amostra envolve um conjunto de processos que determina a radiação emergente da fonte. Os processos que se verificam no arco são muito complexos, sendo determinados principalmente pelo mecanismo de conversão da amostra sólida ou líquida ao estado gasoso e pela influência dos componentes da amostra.

Na vaporização de uma amostra, em geral um sólido ou um líquido, durante a excitação, sua estrutura original é alterada, novas moléculas podem se formar e algumas frações constituintes tornam-se ionizadas. Os vapores formados espalham-se da cratera do eletrodo para o interior e em volta do plasma. Uma fração de cada constituinte, igual ou não, penetra na zona de descarga. A movimentação dos vapores na zona do arco se faz, sob influência do campo elétrico, pela difusão e migração de partículas (átomos, íons e moléculas).

Admite-se que os processos de ionização, dissociação, assim como a combinação, sejam governados por colisões. Estas condições ocorrem na região do plasma e são, portanto, responsáveis pela excitação dos átomos, moléculas e íons. Algumas das partículas excitadas devolvem a energia absorvida na forma de uma emissão de radiação. Uma certa quantidade dos "quanta" produzidos é absorvida nas regiões mais frias do plasma. Parte da radiação que finalmente escapa da fonte, atravessa a fenda do espectrógrafo, sofre uma dispersão e atinge o sistema detector produzindo o espectro de emissão, característico dos componentes da amostra excitada.

Em outras palavras, certas partículas (átomos, moléculas e íons), contidas no vapor, adquirem energia suficiente para que alguns elétrons passem a um estado excitado. Ao absorver energia, o elétron

eleva-se de um nível mais baixo para um nível de energia mais alto. O "quantum" de energia absorvido será a diferença de energia entre o estado excitado e o estado inicial. Com o retorno do elétron ao estado inicial produz-se a emissão de energia radiante, com o mesmo comprimento de onda da energia absorvida.

A relação teórica entre o número de átomos de um elemento na amostra e a intensidade da radiação correspondente detectada é muito complexa, mas podem ocorrer relações mais simples quando as condições de excitação estabelecidas forem mantidas constantes. A base de análise quantitativa é uma relação empírica, simples, entre o conteúdo (concentração) de um elemento na amostra e a intensidade de uma linha espectral. Esta relação é expressa pela equação proposta por SCHEIBE-LOMAKIN⁽⁶⁾:

$$I = K \cdot C^m$$

onde:

I = intensidade da linha espectral

C = concentração do elemento na amostra

K = constante

m = coeficiente para desvios da linearidade

Em princípio, admite-se que a intensidade seja proporcional à concentração; os desvios de proporcionalidade são levados em consideração pelo expoente m.

2.2 – Tipos de Excitação

Em análise por espectrografia de emissão a fonte emissora deve ser ou conter o próprio material que se deseja analisar.

A excitação dos elementos é uma consequência da elevação da temperatura da amostra, o que pode ser conseguido, mais comumente, com uma chama, com um arco elétrico de baixa tensão (corrente contínua ou alternada) ou com um centelha condensada de alta tensão.

No primeiro caso, as temperaturas alcançadas variam de 2.700 a 3050°K dependendo do gás utilizado. Aplica-se este tipo de excitação na determinação de elementos de baixo potencial de excitação, principalmente metais alcalinos e alcalino-terrosos. A espectrografia com chama utiliza um sistema aspirador-quimador, do tipo usado em espectrofotometria de chama ou de absorção atômica e a amostra a ser analisada deve estar em solução.

Nos espectros provenientes de excitação por chama e arco elétrico (corrente alternada e corrente contínua) prevalece a excitação térmica. Nos espectros causados por centelha de alta tensão, além da temperatura elevada, influi também o campo elétrico, que, tornando mais intensa a ionização, dá lugar ao aparecimento de maior número de linhas espectrais⁽²³⁾.

Quando se faz a excitação por arco elétrico, utiliza-se um gerador de corrente (alternada ou contínua). A centelha é obtida pela descarga de um condensador alimentado por um transformador de alta tensão. O arco de corrente contínua é uma prática utilizada normalmente quando se deseja maior sensibilidade, enquanto que a centelha de alta tensão, embora não utilizada com muita frequência em análises onde se deseja alta sensibilidade, é uma técnica que conduz a resultados mais precisos.

2.3 – Efeitos da Matriz

A própria amostra exerce uma influência marcante no processo de excitação. Assim além do teor de um determinado elemento, a composição química, tanto quanto a estrutura cristalina e o estado físico da amostra, são fatores decisivos que afetam, de um modo ou de outro, as intensidades das linhas espectrais do elemento considerado. Estas influências, atribuídas à amostra, são conhecidas como "efeito da matriz". A natureza da matriz e a dos maiores constituintes, constituem, pois, um dos maiores problemas no processo de excitação, muito embora não seja o único.

Em aplicações analíticas, a ocorrência dos efeitos da matriz deve ser considerada quando da preparação dos padrões a serem utilizados na análise de uma determinada amostra.

As determinações espectroquímicas baseiam-se na comparação entre as intensidades das linhas do espectro da amostra e as dos padrões. É essencial, portanto, que os elementos analisados sejam excitados sob condições idênticas, tanto para a amostra como para os padrões. A precisão dos resultados depende, em grande parte, da semelhança que deve existir na composição e na estrutura cristalina entre amostras e padrões.

Em resumo, a diferença entre ambos, padrões e amostras, deve residir, preferencialmente, apenas no teor dos elementos a serem analisados.

2.4 – A Emissão de Espectros de Banda no Arco

Além de átomos e íons, podem existir no arco determinados tipos de moléculas. Ao serem excitadas, emitem um espectro de bandas, também conhecido como espectro molecular. É muito comum a formação das chamadas bandas de cianogênio, oriundas da excitação e emissão de moléculas de cianogênio.

A produção destes espectros de banda pode ser explicada da mesma maneira geral que a emissão do espectro de linhas de átomos e íons. A molécula, quando excitada, pode passar para níveis ou estados energéticos mais elevados, e, ao retornar ao seu estado inicial, emite uma radiação que origina a formação de um espectro de bandas.

O espectro de bandas normalmente difere do espectro de linhas, pois os tipos de energia envolvidos são diferentes. Um emissor molecular está relacionado com três tipos de estados energéticos. Nestes estados, os níveis de energia estão associados ao movimento orbital do elétron em relação à molécula (níveis eletrônicos), com a vibração de cada átomo componente da molécula (níveis vibracionais) e com a rotação da molécula como um todo (níveis rotacionais). A cada nível eletrônico está associado um conjunto de níveis vibracionais e a cada nível vibracional está associado um conjunto de níveis rotacionais.

As maiores diferenças de energia envolvem transições puramente eletrônicas e as menores, transições rotacionais. Esta última causa o aparecimento da estrutura fina em um espectro de bandas⁽¹⁾. A estrutura fina é observada apenas quando se tem uma grande dispersão no espectro. Enquanto que a estrutura fina no espectro de átomos pode ser atribuída ao "spin" do elétron, no espectro de bandas deve-se à rotação da molécula.

HARRISON et alii⁽²³⁾ e HERZBERG⁽²⁴⁾ apresentam a teoria da formação do espectro de bandas com alguns pormenores. Sabendo-se que os potenciais de excitação de muitas moléculas situam-se dentro da faixa de excitação do arco, é de esperar a formação de espectros de banda provenientes destas moléculas.

O potencial de excitação, entretanto, não é o único fator a ser considerado quando se procura determinar quais as moléculas que irão emitir no arco. Se a energia de dissociação da molécula for

relativamente baixa, tal tipo de molécula provavelmente irá dissociar-se antes de ocorrer sua excitação propriamente dita; uma chama mais fria no arco fornecerá um meio ambiente energeticamente mais favorável à emissão de tais moléculas.

O espectro de banda, quando formado, corresponde a regiões mais ou menos extensas de comprimento de onda, compostas de um número muito grande de linhas, estas só podem ser vistas quando o espectro é obtido com o instrumento de grande dispersão, caso contrário o espectro de banda se assemelhará a um espectro contínuo. O arranjo das linhas nas bandas, em um espectro molecular, é muito diferente da disposição dessas mesmas linhas em espectros atômicos e iônicos.

No processo de emissão, bandas e outras linhas espectrais quase sempre ocorrem juntas. A maioria das bandas compõe-se de um grande número de linhas muito finas, cada vez mais próximas entre si e mais intensas, à medida que se caminha para sua extremidade ou cabeça da banda. A aresta ou cabeça da banda é, em geral, uma região nítida e corresponde ao maior comprimento de onda em relação às outras linhas que a compõem. Um caso típico é o das bandas de cianogênio, que devido sua maior importância em análise espectroquímica como um forte fator de interferência, será discutido no item 2.5.

Alguns elementos são capazes de formar, no arco elétrico, compostos diatômicos com o oxigênio e poderão ocorrer na forma molecular, mesmo no núcleo do arco. Outras espécies moleculares, como certos haleto, podem estar presentes no caso de amostras que contenham halogênios. Estas moléculas, óxidos ou haleto diatômicos, são responsáveis pela formação de uma série de bandas. Embora menos importantes do que as de cianogênio, estas bandas também causam interferências espectrais. As mais importantes são as de AlO , SiO e CaO . Outras bandas que tem sido observadas no arco estão relacionadas a seguir: AsO , BO , BaBr , BaCl , BaF , BaO , BeF , BeO , BiCl , BiO , CaCl , CaF , CeO , CrO , CuO , FeO , GeO , HfO , InO , LuO , MgCl , MgF , MgO , MnO , NiO , PO , PbO , PrO , SO , SbO , ScO , SnO , SrCl , SrF , SrO , TaO , TiO , VO , WO , YO , ZrO ^(1,6).

Ocasionalmente, a emissão molecular pode ser empregada na identificação e determinação de alguns elementos não metálicos. Por exemplo, o flúor e o cloro podem ser eventualmente determinados por meio das bandas de CaF , SrF e CaCl .

2.5 – Bandas de Cianogênio

Em análises espectroquímicas em que se utilizam eletrodos de grafite, ocorre, normalmente, a formação das moléculas de cianogênio. A molécula de cianogênio, excitada no arco, emite dois sistemas de bandas: um na região ultravioleta (potencial de excitação 3,2V) e outro no infravermelho (potencial de excitação 1,4V). O sistema da região ultravioleta é o mais intenso, sendo o mais comumente observado nos registros de espectros. Existem três seqüências principais no sistema ultravioleta, localizando-se as cabeças das bandas respectivamente em 3590, 3883 e 4216 Å.

Uma temperatura alta no arco favorece a emissão e a formação do espectro da molécula de cianogênio. O pico da emissão está localizado no núcleo quente do arco e decresce acentuadamente nas bordas.

As bandas de cianogênio constituem-se em sério problema de interferência para a análise espectrográfica. Muitos elementos químicos emitem suas melhores linhas espectrais em comprimentos de onda situados nas regiões de tais bandas. Além disso, o fundo espectral é mais intenso nestas regiões. É necessário, portanto, suprimir ou evitar a formação do espectro de cianogênio, tanto quanto possível, quando se pretende trabalhar nas regiões compreendidas pelos espectros das referidas bandas.

2.6 – Supressão das Bandas de Cianogênio

Existem, entre outras menos importantes, três maneiras de se evitar ou reduzir a formação das bandas de cianogênio. A primeira consiste em assegurar-se de que somente pequenas quantidades de

carbono do eletrodo penetrem na coluna do arco, introduzindo-se, por exemplo, o uso de sais de metais alcalinos e controlando-se o tempo de exposição em função da quantidade de amostra contida no eletrodo. Uma outra possibilidade é a de se utilizar eletrodos que não sejam de grafita. Entretanto, o processo geralmente mais empregado e que conduz, também de uma maneira geral, a resultados melhores, é o de estabelecer-se o arco em uma atmosfera controlada, isenta de nitrogênio.

Mesmo quando se estabelece o arco em uma atmosfera de ar, é possível suprimir ou diminuir a formação das bandas de cianogênio. Neste caso, pode-se usar misturas das amostras com alguns sais de metais alcalinos, a saber, cloreto de lítio e cloreto de cério^(28,39). O óxido de chumbo também pode ser utilizado com a mesma finalidade⁽⁴⁾. Alguns sais de potássio são os que melhor exercem o controle na supressão das bandas de cianogênio, embora causem uma redução na intensidade das linhas do espectro de qualquer elemento presente⁽²⁸⁾.

Existem várias explicações para a ação dos sais alcalinos. Primeiro, o arco elétrico atinge preferencialmente a amostra em relação às paredes do eletrodo; desta forma, há um menor consumo de grafita do eletrodo. Por outro lado, o efeito arrefecedor, causado pela presença de um metal alcalino na amostra, dificulta a volatilização da grafita. Finalmente, a temperatura dentro da coluna do arco é baixa na presença de sais alcalinos; assim, apenas uma proporção relativamente pequena da grafita, que entra no arco, se excita como cianogênio. Entretanto, como os metais alcalinos são em geral voláteis, a emissão do cianogênio é evitada apenas durante um determinado período de excitação da amostra. A exposição deve, portanto, ser interrompida quando ocorrer a destilação da maior parte do metal alcalino.

Quanto ao uso de eletrodos confeccionados com materiais diferentes da grafita, AHRENS⁽¹⁾ sugere o emprego do cobre como sendo uma das maneiras mais adequadas para evitar a formação das bandas de cianogênio.

Finalmente, o emprego de atmosferas isentas de nitrogênio, na região do arco elétrico, constitui a terceira possibilidade de supressão das referidas bandas. Tem-se estudado vários gases para aplicação como atmosfera controlada. A atmosfera a ser utilizada deve ser simples de se controlar, fácil de se obter a um custo não muito elevado e produzir pouco ou nenhum efeito na intensidade das linhas do espectro quando da eliminação das bandas. Em geral, provoca também uma diminuição da radiação de fundo. Entre as atmosferas mais estudadas citam-se o gás carbônico, o vapor d'água, o gás hélio, o gás argônio e as misturas de oxigênio e argônio em proporções variadas.

JOHNSON e NORMAN⁽²⁷⁾ e STEADMAN⁽⁵⁰⁾ usaram atmosfera de gás carbônico. SMITH e WIGGINS⁽⁴⁸⁾ empregaram vapor d'água. Outros gases nobres, como o hélio e o argônio, também tem sido utilizados^(15,26,45,55,56).

Utilizando-se misturas de oxigênio e argônio, há um aumento na sensibilidade. Linhas do espectro que não são detectadas em atmosferas de argônio, podem ser claramente observadas em atmosfera de algumas misturas de oxigênio e argônio. A intensidade das linhas do espectro tende a aumentar à medida que aumenta a proporção de oxigênio. Acima de 30% de oxigênio a intensidade da radiação de fundo aumenta mais rapidamente do que a intensidade das linhas⁽²⁶⁾. Isto deve-se, talvez, a um maior consumo dos eletrodos, introduzindo maior número de partículas incandescentes no plasma do arco.

Uma das melhores proporções de argônio para oxigênio, determinada experimentalmente, é de 4:1. Esta relação permite produzir linhas de espectro com intensidades comparáveis às obtidas no ar, além de apresentar menor radiação de fundo.

2.7 - Câmara de Controle da Atmosfera para Análises Espectroquímicas

A maioria dos dispositivos para controle da atmosfera descritos na literatura^(2,3,9,11,36,37,43,51,55) resume-se em duas categorias. O primeiro tipo é o chamado jato de

Stalwood ("Stalwood Jet"), que possui a entrada de gás através de um anel adjacente ao eletrodo, para formar uma corrente (jato) de ar ou gás em volta da coluna do arco^(2,3,9,35,43). STALWOOD⁽⁴⁹⁾ utilizou inicialmente este jato de ar no controle da vaporização de amostras. Outros pesquisadores aproveitaram este tipo de dispositivo substituindo o ar por outros gases específicos^(2,9,43). MARGOSHES e SCRIBNER⁽³⁶⁾ e ARRAK⁽³⁾ descrevem algumas simplificações relacionadas com estes dispositivos. Inclui-se neste grupo um dispositivo utilizado por DEPPE⁽¹⁰⁾ e BRITO⁽⁸⁾ segundo um modelo original do laboratório de New Brunswick (USA).

VALLEE⁽⁵⁵⁾, WANG⁽⁵⁶⁾, STONE⁽⁶¹⁾ e FASSEL⁽¹¹⁾ utilizaram um segundo tipo de dispositivo em forma de uma câmara que se mantém repleta de um gás inerte, mas sem a formação de qualquer tipo de corrente ou jato dirigido em volta dos eletrodos e do arco. Este último tipo de equipamento é utilizado rotineiramente no Laboratório de Espectrografia de Emissão do Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, para análises espectrográficas das mais diversas naturezas. Mais especificamente, foi construído para ser utilizado no desenvolvimento do método de determinação dos elementos lantanídicos em concentrados de terras raras de alta pureza, assunto desta dissertação.

Embora tenham grande aplicação em análises espectrográficas, as atmosferas controladas apresentam ainda muitas dificuldades. MARGOSHES e SCRIBNER⁽³⁶⁾ apontam, entre outras, as seguintes: a demora na troca dos eletrodos, o tempo necessário para limpeza da câmara após várias queimas, o escurecimento das paredes pela deposição da amostra volatilizada e dos produtos de erosão do eletrodo. Isto tem, com frequência, dificultado o emprego desta técnica nas análises de rotina em larga escala.

As principais vantagens da utilização de atmosferas controladas resumem-se na eliminação ou diminuição das interferências causadas pelas bandas e também da radiação de fundo; em vista disso, ocorre um aumento geral na sensibilidade do espectro. Além destes fatores, o arco mantém-se mais estável do que quando se efetua a queima na ausência do gás; conseqüentemente, os resultados são mais reprodutíveis. Deve-se lembrar ainda que uma sensibilidade maior também dependerá de um aumento no período de queima necessário para consumir uma determinada quantidade de amostra; isto se deve ao fato de que a presença do gás diminui a temperatura do arco e, portanto, a velocidade de evaporação das impurezas.

Como ilustração, a figura 1 apresenta espectros de terras raras obtidos (A) ao ar e (B) sob atmosfera de oxigênio-argônio 1:4, com o auxílio da câmara de atmosfera controlada.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Equipamentos, Acessórios e Materiais Utilizados

3.1.1 - Espectrógrafo de Emissão

Utilizou-se o modelo Mark-IV, fabricado pela Jarrell-Ash Co., montagem Ebert de 3,4 metros. Este aparelho de precisão está equipado com um retículo plano de difração, com cerca de 600 linhas por milímetro, que produzem dispersão linear recíproca de aproximadamente 2,47 Å por milímetro, em espectros de 2ª ordem.

3.1.2 - Fonte de Excitação

Fonte variável da Jarrell-Ash Co., modelo Standard Varisource 19-300

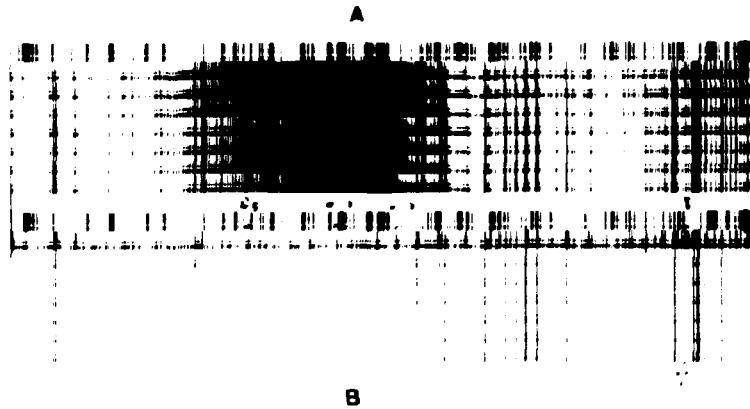


Figura 1 - Espectros de Terras Raras Obtidos (A) no Ar e (B) Sob Atmosfera da Mistura Oxigênio-Argônio 1:1 com Auxílio de Câmara de Atmosfera Controlada

3.1.3 – Microfotômetro Comparador

Utilizou-se o modelo 21.000 fabricado pela Jarrell-Ash Co., sem registrador que permite leituras das transmitâncias e absorbâncias das linhas espectrais, bem como comparação visual das linhas por justaposição dos espectros das amostras e dos padrões de referência.

3.1.4 – Fotoprocessador

O equipamento de revelação usado é um fotoprocessador modelo 34-300 fabricado pela Jarrell-Ash Co., equipado com controle termostático. Os reagentes utilizados são de fabricação da Eastman Kodak (revelador D-19, fixador e banho paralizador).

3.1.5 – Placas Fotográficas

Utilizaram-se placas fotográficas Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1), com 10 cm de largura por 25 cm de comprimento. Estas placas caracterizam-se pela sensibilidade moderada, granulação muito fina, poder de resolução elevado e alto contraste. Recomenda-se seu uso para análises na região espectral de 2.500 a 4.400 Å.

3.1.6 – Eletrodos de Grafita

Utilizaram-se eletrodos de grafita, grau AGKSP, da Union Carbide Co., de elevada cristalinidade, produzidos e controlados dentro de limites restritos. Oferecem ótimas propriedades para aplicações espectroscópicas pois têm condutividade térmica maior do que os fabricados com material de outro grau, além de possuir porosidade uniforme.

O tipo de eletrodo utilizado foi o AGKSP-4031, eletrodo de cratera rasa, fabricado especialmente para queima total da amostra, com profundidade de 1,58 mm; possui geometria uniforme, favorecendo a reprodutibilidade e a sensibilidade das análises.

A figura 2 apresenta o esquema do eletrodo (ânodo), do suporte e do contra-eletrodo (cátodo).

3.1.7 – Filtro Óptico

O filtro óptico utilizado, modelo 16-830 da Jarrell-Ash Co., possui sete escalões com transmitâncias de 100 – 82,3 – 42,1 – 27,7 – 18,1 – 11,9 e 7,5%. Um dispositivo rotacional permite que se utilizem todos os escalões na vertical, ao mesmo tempo, ou apenas um de cada vez no sentido horizontal.

3.1.8 – Rotâmetros

Para controle da vazão da mistura gasosa, utilizaram-se rotâmetros Lambda tipo R-O SG, de diâmetro 1/4", fabricados pela OMEL S.A., especialmente calibrados, para medida de vazões de 1 a 10 litros por minuto da mistura gasosa constituída de 80% de argônio e 20% de oxigênio, com erro máximo de 3% na leitura.

3.1.9 – Câmara de Atmosfera Controlada

Projetou-se uma câmara para utilização de atmosferas controladas, simples e de baixo custo de fabricação, tendo sido construída nas oficinas do Centro de Projetos e Oficinas do Instituto de Energia Atômica; permite um excelente aproveitamento da mistura gasosa nela utilizada.

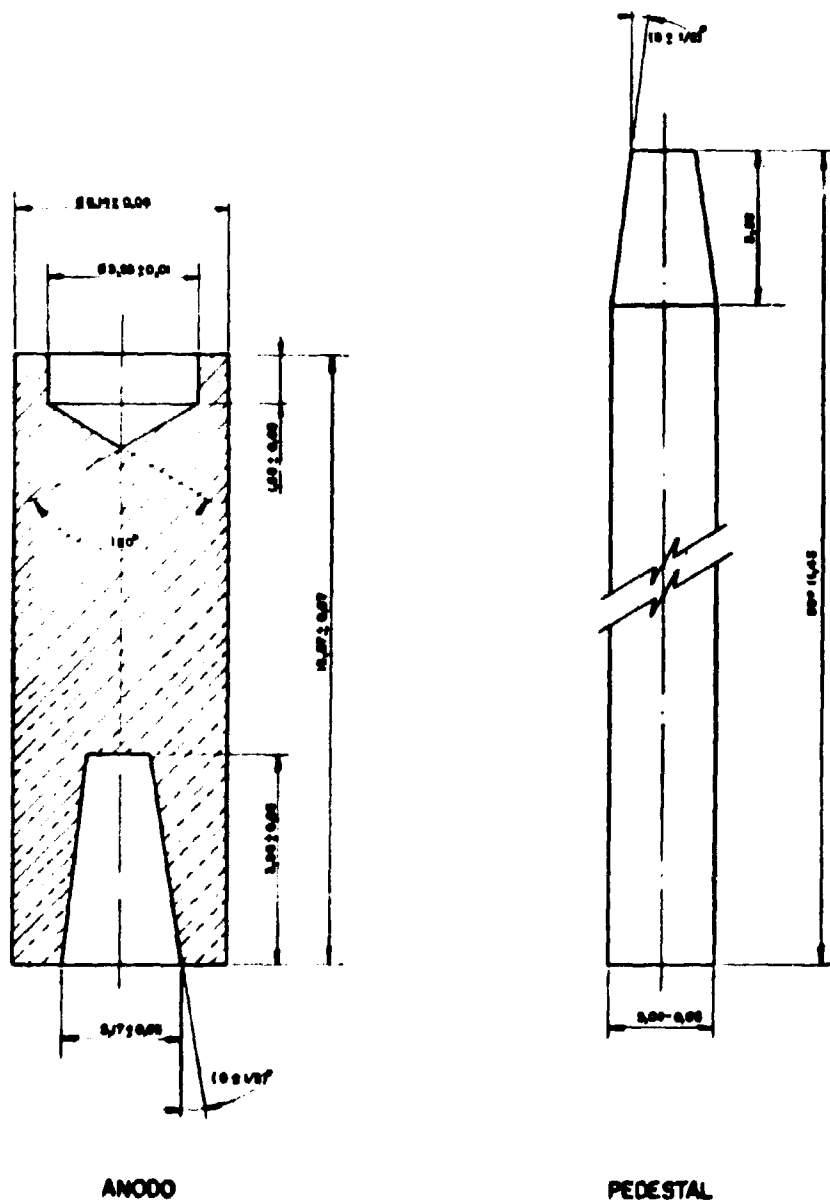


Figure 2 - Geometria dos Eletrodos de Grafite Utilizados

A figura 3 apresenta as características e dimensões da câmara, enquanto que o dispositivo completo montado na casa do arco do espectrógrafo está na figura 4.

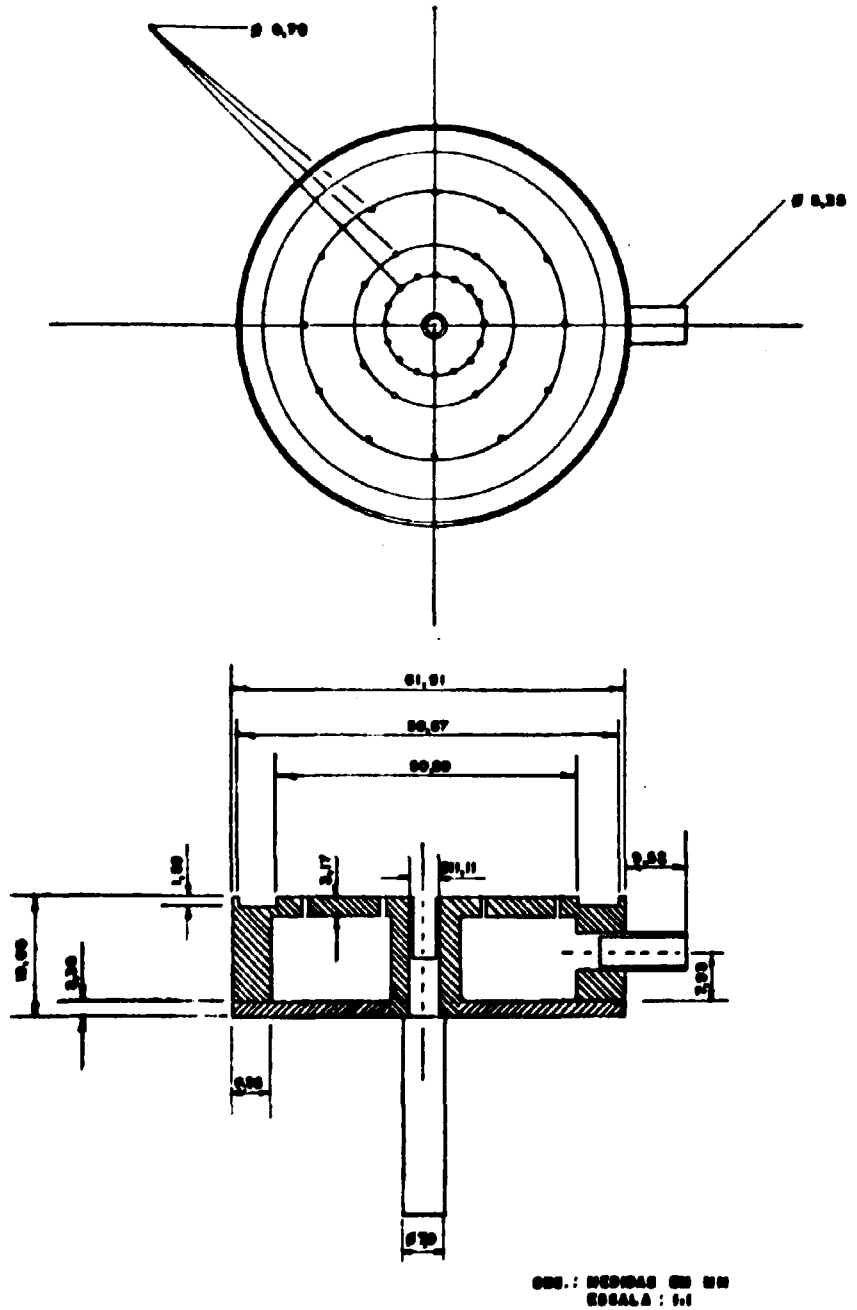


Figura 3 - Câmara de Atmosfera Controlada

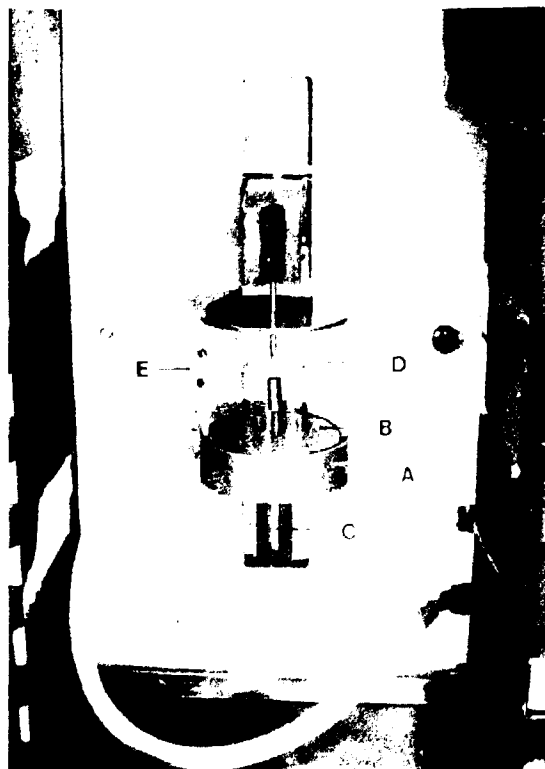


Figura 4 - Dispositivo para Excitação em Atmosfera Controlada, Montado na Casa do Arco do Espectrógrafo.

Basicamente, suas partes principais são: uma base suporte (A) totalmente construída em latão, constituindo o insuflador de gás. Seu interior é oco para permitir a distribuição do gás em toda a extensão da base. Possui vários orifícios (B) de $1/32''$ (0,8 mm) de diâmetro dispostos em três círculos concêntricos, através dos quais flui a corrente gasosa.

A parte superior da câmara é constituída de um cilindro de vidro Pyrax (D) contendo uma abertura (E), de cerca de 10 mm de largura por 15 mm de altura, para passagem do feixe luminoso. A tampa superior é de latão com um furo central para passagem do contra-eletrodo (cátodo) e diâmetro externo igual ao diâmetro do cilindro.

O eletrodo contendo a amostra (ânodo) é sustentado por uma barra de grafita (pedestal) encaixada no pino suporte (C), cuja extremidade oposta é presa firmemente nas garras da casa do arco do espectrógrafo.

A posição do eletrodo está cerca de 25 mm acima da base suporte (A), de tal forma que a região entre o cátodo e o ânodo (cerca de 4 mm) fique centralizada em relação à janela (E), voltada para a fenda do espectrógrafo.

3.2 - Preparação de Padrões e Amostras

Prepararam-se os padrões a partir de óxidos de pureza espectrográfica fabricados pela Johnson Matthey Chem. Ltd., London.

A primeira fase de preparação envolve o aquecimento destes óxidos em uma estufa, em temperatura de 120°C, durante cerca de uma hora, para remover a umidade.

Procede-se, então, à pesagem de quantidades preestabelecidas dos óxidos de lantânio, cério e neodímio, para cada um dos padrões. Dissolve-se cada um destes óxidos com ácido clorídrico 1:1, a quente (60°C).

No caso específico da matriz de óxido de cério faz-se o ataque com ácido clorídrico e 5 gotas de uma solução a 5% de ácido fluorídrico. Adiciona-se água bidestilada à massa assim obtida, procedendo-se da mesma forma para com as três matrizes.

Após a dissolução dos óxidos, adiciona-se, individualmente, alíquotas conhecidas de soluções previamente preparadas, das terras raras e serem determinadas como impurezas.

O fato de se trabalhar com soluções diminui um importante fator de erro que é a não homogeneidade dos padrões.

Em seguida, precipitam-se os lantanídios com excesso de uma solução saturada de ácido oxálico (15%), deixando-se em digestão durante seis horas. Decorrido este intervalo de tempo, filtra-se e transfere-se cada precipitado, juntamente com o papel de filtro, para um cadinho de porcelana.

Faz-se a secagem, primeiro sob lâmpada de raios infravermelhos e, em seguida, na chama de bico de gás. Calina-se em mufla, a 900°C, por uma e meia hora, a fim de transformar os oxalatos em óxidos de terras raras.

Cada um dos óxidos, assim obtido, é misturado e homogeneizado, em um agitador mecânico, com igual massa de grafita em pó de pureza espectrográfica, fabricada pela Union Carbide.

A composição de cada padrão preparado da maneira descrita anteriormente, está indicada na tabela II.

A preparação das amostras a analisar segue exatamente o mesmo esquema descrito na preparação dos padrões. As amostras são calcinadas a óxido, atacadas com ácido clorídrico 1:1 a quente, diluídas, precipitadas com excesso de ácido oxálico a 15%; o precipitado é secado e calcinado, homogeneizado e misturado com igual quantidade, em massa, de grafita em pó.

Tabela II
Padrões Sintéticos de Óxidos de Lantanídeos Preparados Segundo
o Procedimento Descrito em 3.2.

Matriz La_2O_3						
Padrão	Lantanídeos Adicionados					
	% Pr	% Sm	% Eu	% Dy	% Gd	% Y
I	5	2	0,5	0,5	0,5	1
II	1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2
III	0,5	0,2	0,05	0,05	0,05	0,1
IV	0,25	0,1	0,025	0,025	0,025	0,05
V	0,1	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
VI	0,05	0,02	0,005	0,005	0,005	0,01
VII	0,025	0,01	0,0025	0,0025	0,0025	0,005
VIII	0,01	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002

Matriz CeO_2						
Padrão	Lantanídeos Adicionados (%)					
	% La	% Nd	% Sm	% Y	% Gd	% Dy
I	2	2	1	1	0,5	0,5
II	0,8	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2
III	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
IV	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05
V	0,05	0,05	0,025	0,025	0,025	0,025
VI	0,025	0,025	0,01	0,01	0,01	0,01
VII	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005
VIII	0,004	0,005	0,002	0,001	0,002	0,002

Matriz Nd_2O_3						
Padrão	Lantanídeos Adicionados					
	% La	% Sm	% Y	% Dy	% Gd	% Eu
I	3	1	1	0,5	0,5	0,5
II	1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
III	0,5	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05
IV	0,1	0,1	0,05	0,025	0,025	0,025
V	0,05	0,04	0,025	0,01	0,01	0,01
VI	0,025	0,02	0,01	0,005	0,005	0,005
VII	0,01	0,01	0,005	0,0025	0,0025	0,0025
VIII	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001

3.3 – Estudos Preliminares

O desenvolvimento de um método de análise espectroquímica de emissão envolve o estudo de um conjunto de parâmetros que devem ser combinados entre si para apresentar as melhores condições de excitação e, conseqüentemente, boa sensibilidade, precisão e exatidão de resultados. Os ensaios realizados incluem estudos de tampões espectrográficos, carga no eletrodo, filtros ópticos, placa de exposição continuada e padrão interno.

3.3.1 – Tampões Espectrográficos

3.3.1.1 – Mistura com Cloreto de Prata e Cloreto de Prata + Grafita

O cloreto de prata tem sido empregado com êxito na determinação de elementos lantanídicos em matriz de tório. BRITO⁽⁸⁾ utilizou 2% de cloreto de prata na determinação de algumas terras raras em óxido de tório, após enriquecimento prévio dos lantanídios. DEPPE⁽¹⁰⁾ concluiu, após estudar várias concentrações, que 2% de cloreto de prata é a condição mais favorável para a determinação daqueles elementos em matriz de óxido de tório. Os óxidos de terras raras, assim como o óxido de tório, são matrizes refratárias. Desta forma, considerou-se a possibilidade do emprego do cloreto de prata para facilitar a volatilização dos elementos lantanídicos em matrizes de óxidos de terras raras, segundo a técnica da destilação com carreadores^(8,10).

Ensaíram-se algumas misturas dos óxidos das terras raras com 2% de cloreto de prata e também com 2% de uma mistura, em partes iguais, de cloreto de prata e grafita em pó. Contrariamente ao que se esperava, os resultados não indicaram uma boa volatilização dos elementos lantanídicos, assim como não se conseguiu a supressão da destilação da matriz.

3.3.1.2 – Mistura com Sulfato de Amônio

O sulfato de amônio pode ser usado como material condutor juntamente com grafita em pó, pois quando excitados no arco não produzem espectros nas regiões visível e ultravioleta, utilizadas na análise espectrográfica da maioria dos elementos.

O emprego de sulfato de amônio e grafita, na proporção de 1:1, em mistura com igual quantidade de óxidos das terras raras, não apresentou resultado satisfatório, pois a volatilização da mistura tampão é muito rápida e não acompanha a volatilização das terras raras.

3.3.1.3 – Mistura com Pó de Grafita, em Proporções Variadas

A ação da grafita consiste, principalmente, em estabilizar o arco, causando uma volatilização mais regular dos óxidos das terras raras.

Ensaíram-se misturas dos óxidos de terras raras com grafita nas proporções 1:1, 1:2 e 1:4, respectivamente. Para diluições na proporção de 1:2 e mesmo de 1:4 ocorre perda na sensibilidade, constituindo sério problema em se tratando de terras raras. Muitas das linhas mais intensas dos espectros destes elementos interferem umas com as outras, resultando em uma escolha de linhas menos intensas e que não sofrem interferências. Por este motivo, o fator de diluição com grafita não deve ser muito elevado.

A relação 1:1, óxidos de terras raras: grafita, foi a que apresentou os melhores resultados para as matrizes de óxido de lantânio, óxido de cério e óxido de neodímio. Esta relação foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

3.3.2 – Carga e Tipos de Eletrodos

Como a intensidade das linhas do espectro de um elemento é proporcional ao número de átomos excitados deste elemento no arco, fez-se um estudo variando a carga nos eletrodos.

Um dos elementos utilizados foi o AGKSP-9066, cujas dimensões da cratera, 4 mm de diâmetro por 7,4 mm de profundidade, permitiram acomodar massas de 120 mg de óxido de cério contendo 2% de cloreto de prata. Ensaiou-se também, massa de 120 mg de óxido de cério contendo 2% de uma mistura constituída de cloreto de prata e grafita em proporções iguais (item 3.1.1.).

Um outro eletrodo usado nos experimentos, confeccionado no próprio laboratório, possui as dimensões seguintes: diâmetro de 6,15 mm por 13 mm de comprimento, cratera de 4 mm de diâmetro por 3,75 mm de profundidade. Este tipo de eletrodo permitiu o uso de massas de 30 mg, tendo sido utilizado com a matriz de óxido de lantânio, misturada, em partes iguais com grafita em pó.

Os dois ensaios descritos acima não apresentaram bons resultados, mesmo quando se trabalhou com massas relativamente elevadas de amostra (120 e 30 mg). O fato pode ser explicado, pelo menos em parte, pela profundidade das crateras dos eletrodos; deve-se lembrar que os materiais estudados são refratários e, portanto, de volatilização difícil.

Baseando-se nestes resultados, todos os outros ensaios passaram a ser conduzidos com um tipo especial de eletrodo prefabricado (AGKSP-4031) utilizando normalmente na técnica de combustão total (item 3.1.6.). Dada a pequena profundidade da cratera neste tipo de eletrodo, o efeito da volatilização dos elementos é muito maior e, conseqüentemente, também a sensibilidade. Foram experimentadas variações na carga dos eletrodos, de 10 e 15 mg, para as matrizes dos óxidos de lantânio, cério e neodímio. As cargas finais, utilizadas para cada matriz, estão indicadas nas Condições Experimentais (item 3.5.).

3.3.3 – Filtros Ópticos

O número elevado de linhas nos espectros produzidos pela excitação dos elementos lantanídicos provoca muitas interferências e também um fundo espectral excessivo na placa fotográfica. Para atenuar estes efeitos utiliza-se um filtro óptico que apresenta sete escalões de transmitâncias.

O uso do filtro óptico, embora atenuar os efeitos da interferência e do fundo espectral, pode comprometer a sensibilidade. Portanto, a escolha do filtro adequado deve ser feita com critério, a fim de que se possa atingir o melhor resultado em função do compromisso entre todos estes fatores.

Apesar de a matriz de óxido de neodímio ser a que apresenta maior interferência sobre as linhas dos elementos adicionados como impurezas, estabeleceu-se, para todas as matrizes, a posição do filtro óptico que proporciona 27,7% de transmitância.

3.3.4 – Estudo de Placa de Exposição Contínua

Quando qualquer amostra é excitada, cada elemento presente tende a volatilizar-se seletivamente, da cavidade do eletrodo até a coluna do arco. A vaporização seletiva pode ser examinada pelos registros fotográficos que mostram as mudanças nas intensidades da linha espectral em intervalos de tempo consecutivos, durante o processo de excitação.

Os óxidos dos elementos lantanídicos são refratários, apresentando pontos de ebulição elevados. Torna-se, pois, difícil a volatilização destes elementos sem o uso de uma corrente elétrica elevada. Em geral, aplicam-se correntes da ordem de 15 a 20 ampères. Neste trabalho, utilizou-se um arco de corrente contínua de 17 ampères, sendo de 230 V a tensão estabilizada no circuito primário da fonte de excitação do espectrógrafo.

A fim de estabelecer os tempos de exposição e de pré-exposição para as matrizes de lantânio, neodímio e cério, fez-se, individualmente, uma placa de exposição continuada com um padrão concentrado de cada uma das matrizes. Os espectros obtidos indicaram as variações no comportamento de volatilização de cada um dos elementos lantanídicos presentes nos padrões. Observou-se que para as condições de excitação aplicadas o aparecimento das linhas espectrais daqueles elementos na placa fotográfica deu-se, de maneira pronunciada, já nos cinco segundos iniciais da queima. Este fato, verificado com as três matrizes estudadas, determinou que o estabelecimento de um intervalo de tempo de pré-exposição seria prejudicial à sensibilidade do método. O uso de pré-exposição ou pré-arco é comum quando se deseja eliminar tanto parte da radiação de fundo como a instabilidade do arco que tem origem nos instantes iniciais de uma queima.

Estabeleceram-se, então, os tempos de exposição para cada uma das matrizes, de acordo com os resultados obtidos no estudo de exposição continuada: para a matriz de óxido de lantânio: 60 segundos, para a matriz de óxido de cério: 60 segundos e para a matriz de óxido de neodímio: 30 segundos, em arco de corrente contínua de 17 ampères.

3.3.5 – Uso de Atmosferas Controladas

Fez-se o controle da atmosfera na região do plasma do arco com auxílio da câmara descrita no item 3.1.9. Sua principal finalidade foi a de introduzir em seu interior uma atmosfera isenta de nitrogênio. Desta forma, evita-se a formação das bandas de cianogênio, diminui-se a radiação de fundo e a queima é mais estável, resultando uma baixa concentração de átomos no arco, causada por uma menor velocidade de volatilização dos elementos⁽²⁶⁾.

Inicialmente experimentou-se o gás "argônio U", fornecido pela Oxigênio do Brasil S.A. Observou-se, particularmente para a matriz de óxido de lantânio, a ausência das bandas e uma diminuição nas intensidades das linhas espectrais.

Substituiu-se o argônio por uma mistura constituída de 20% de oxigênio e 80% de argônio. Desta feita, a partir da vazão de 2,5 litros por minuto pode-se observar que houve uma quase total supressão das bandas de cianogênio e da radiação de fundo. Como consequência, houve uma melhor definição das linhas espectrais, inclusive as situadas nas regiões das bandas.

Inicialmente, não houve um controle rigoroso na medida do fluxo de gás por falta de equipamento adequado. Montou-se um manômetro diferencial, uma coluna de vidro em forma de "U", contendo mercúrio, que foi calibrada com a própria mistura gasosa de oxigênio e argônio. Com o auxílio de um rotâmetro especialmente construído (item 3.1.8.) e calibrado para medida de vazões de 0 a 10 litros por minuto da mistura em questão, foi possível estudar as várias vazões, a partir de dois litros por minuto e os efeitos produzidos nos espectros.

Fizeram-se diversos experimentos a fim de determinar a melhor vazão da mistura gasosa, estabelecendo-se para a matriz de óxido de lantânio 3,5 litros por minuto e para as matrizes de óxido de cério e óxido de neodímio, 4 litros por minuto.

3.3.6 – Estudo do Padrão Interno

Mantendo-se constantes os parâmetros inerentes a um determinado método espectrográfico, existem ainda vários fatores, difíceis de controlar, que produzem alterações nas intensidades das raiais do espectro. Estes fatores podem afetar a precisão e a exatidão do método. Os mais importantes são: a temperatura e a altura do arco, flutuações da projeção do arco sobre a fenda, pequenas variações no tempo de exposição, falta de uniformidade na técnica de revelação das placas fotográficas e pequenas perdas da amostra durante a excitação.

A utilização de um padrão interno, introduzida por Gerlach, em 1925, constitui um processo eficaz para melhorar a precisão das análises espectrográficas quantitativas, diminuindo ou eliminando o efeito dos fatores anteriormente mencionados.

O padrão interno é um elemento presente, na mesma concentração, na amostra e nos padrões utilizados na construção da curva analítica. Poderá ser o maior componente da amostra ou um material puro, que se adiciona em igual quantidade à amostra e aos padrões e que não introduza contaminantes.

O princípio do padrão interno baseia-se no fato de que a relação entre as intensidades de uma linha analítica e outra do padrão interno deve ser insensível a pequenas variações nas condições de excitação. Para satisfazer esta condição, as duas linhas devem ser de mesma natureza, isto é, atômicas ou iônicas.

No caso de excitação por corrente contínua, quando pode ocorrer uma destilação fracionada, a escolha do padrão interno deve ser feita levando-se em consideração sua volatilidade e a dos elementos a serem determinados. Assim, o elemento padrão interno deve apresentar um comportamento de volatilização muito semelhante ao dos elementos em análise. AHRENS⁽¹⁾ apresenta um conjunto de fatores de maior e menor importância na escolha do padrão interno adequado.

Os primeiros ensaios com padrão interno foram realizados com o elemento itérbio, o qual, além de não ter sido detectado na matriz de óxido de lantânio, não se incluía entre os outros lantanídeos a serem determinados. Realizaram-se testes com 1 e 2% de óxido de itérbio sobre a matriz de óxido de lantânio. Estudou-se também, pelas mesmas razões, a possibilidade de se utilizar o elemento érbio como padrão interno, nas concentrações de 0,5 e 1% sobre a mesma matriz. Em ambos os casos os resultados não foram adequados, em vista das múltiplas interferências espectrais que normalmente ocorrem quando da mistura de diversas terras raras. A fim de evitar esta introdução adicional de padrão interno, estudou-se a possibilidade da utilização das próprias matrizes para tal propósito. Um dos requisitos, já mencionado anteriormente, é que a concentração do padrão interno deve ser constante em todas as amostras e nos padrões. Evidentemente, como a quantidade total de terras raras a ser determinada varia de um padrão para outro, a concentração da matriz (óxidos de lantânio, neodímio ou cério) não é constante. Esta concentração sendo muito elevada, para pequenas variações da mesma não há modificações na intensidade do espectro da matriz. Baseando-se nestas considerações, escolheu-se como padrão interno, para os elementos lantanídeos, a própria matriz.

3.4 - Preparação dos Eletrodos e da Câmara de Atmosfera Controlada

Pesa-se uma alíquota de 16 mg de cada um dos padrões e transfere-se para eletrodos de grafita, tipo AGKSP-4031 (figura 2), com o auxílio de um funil construído especialmente para este fim. Comprime-se levemente o material dentro do eletrodo com uma vareta de aço polido.

Faz-se o alinhamento dos eletrodos, contidos dentro da câmara de atmosfera controlada, por meio de um comando externo, mantendo-se durante toda a queima à distância de 4 mm entre os eletrodos; a janela da câmara deve também estar centralizada em relação ao feixe óptico.

Estabelece-se a passagem da mistura gasosa através do dispositivo de atmosfera controlada, observando um tempo de espera de aproximadamente um minuto antes do início da excitação da amostra.

3.5 - Condições Experimentais

Os parâmetros e condições de operação estabelecidas são os seguintes:

Atmosfera: Mistura de oxigênio (20%) e argônio (80%), fornecida pela Oxigênio do Brasil S.A.

Vazão de gás: Para matriz: La_2O_3 - 3,5 litros/min
 CeO_2 - 4 litros/min
 Nd_2O_3 - 4 litros/min

Excitação: Arco de corrente contínua de 17 ampères, estabilizada para 230 V.

Tempo de pré-exposição: zero segundo

Tempo de exposição: Para matriz de: La_2O_3 - 60 segundos
 CeO_2 - 60 segundos
 Nd_2O_3 - 30 segundos

Eletrodos: Catodo - AGKSP L-3803 da Union Carbide Co.
 Anodo - AGKSP - 4031 da Union Carbide Co.
 Pedestal - L-3919 da Union Carbide Co.

Carga nos eletrodos: Mistura dos óxidos das terras raras e grafita em pó (grau SP-2, da Union Carbide Co.) na proporção de 1:1.

Matriz de: La_2O_3 - 15 mg da mistura
 CeO_2 - 15 mg da mistura
 Nd_2O_3 - 10 mg da mistura

Distância entre eletrodos: 4 mm

Distância dos eletrodos a fenda do espectrógrafo: 50 cm

Abertura da fenda: 10 μ

Rede de difração: 600 linhas por milímetro, com máscara de 3 cm de abertura sobre a rede em toda sua extensão.

Posição da rede: 13:00

Região do espectro: 2970 a 4100 Å, em 2ª ordem

Placas fotográficas: 2 Kodak Spectrum Analysis nº 1

Filtro óptico: 27,7% de transmitância para as três matrizes

Revelação: 3 minutos em revelador D-19 (Kodak) a 18°C 30 segundos em banho paralizador (Stop Bath)

3 minutos no banho fixador (Fixer Kodak)

15 minutos para lavagem, em água corrente

3.8 - Curvas de Calibração da Emulsão Fotográfica

Construíram-se quatro curvas de calibração segundo as regiões de comprimentos de onda das linhas analíticas utilizadas. Procede-se desta maneira, porque a resposta fotográfica, correspondente a uma determinada intensidade de radiação, varia, dependendo do comprimento de onda considerado. A curva de calibração relaciona respostas fotográficas (transmitâncias, densidades, função Seidel) com valores relativos da intensidade da radiação. Obtém-se esses valores relativos com um setor rotatório de sete escalões, o qual permite obter uma relação de intensidade entre escalões adjacentes $I_0/I = 2$. No processo de calibração utiliza-se normalmente o espectro emitido pelo elemento ferro. Como resposta fotográfica empregou-se a função Seidel A transformada de Seidel $(100/T - 1)$, onde T é o valor da

transmitância, é muito útil quando se trabalha com baixas concentrações. O emprego desta função permite um aumento na parte linear da curva na região correspondente ao pé ou início da curva, onde estão situados os valores das intensidades relativas para as concentrações mais baixas.

A placa fotográfica Kodak SA-1 apresenta um contraste quase constante entre 2500 e 3100 Å. Para a maior parte das placas fotográficas utilizadas em análises espectrográficas o "gama" (inclinação da porção reta da curva de calibração), que é uma medida do contraste, varia de 1 a 2. Um valor superior de gama reduz a escala de concentrações. Por outro lado, os valores de gama não devem ser inferiores à unidade, pois, apesar da possibilidade de aumentar-se a escala de concentrações, as variações nas medidas de intensidade não serão precisas dada a pequena resposta da emulsão fotográfica em relação à variação de intensidade da radiação.

A tabela III indica os comprimentos de onda das linhas dos elementos analisados em cada matriz, das linhas respectivas utilizadas como padrão interno e das linhas do elemento ferro utilizadas na calibração, para cada região de interesse.

3.7 - Curvas Analíticas

A análise espectrográfica dos elementos lantanídicos exige do pesquisador uma certa habilidade e experiência para a identificação das linhas espectrais de cada um destes elementos. No decorrer do desenvolvimento dos numerosos métodos espectrográficos para análise de lantanídicos, um conjunto de discordâncias quanto aos valores apresentados nas tabelas de comprimentos de onda dos elementos⁽²⁷⁾ chamou a atenção de diversos autores. Estas discrepâncias constituem-se em identificações errôneas dos comprimentos de onda ou mesmo das intensidades das linhas espectrais, ocasionadas, aparentemente, por um não reconhecimento da existência de outras terras raras nos espectros dos lantanídicos investigados.

Tabela III

Linhas Analíticas dos Elementos e das Matrizes, com as Respectivas Linhas de Ferro Utilizadas na Calibração de Emulsão Fotográfica

Linha de Fe (Å)	Linhas de Matriz e dos Elementos (Å)		
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃
3306,35	La 3349,70	Ce 3396,72	Nd 3410,25
	Gd 3350,52	La 3380,91	La 3380,91
		Gd 3382,23	Gd 3422,47
3640,39	La 3596,50	Ce 3596,73	Nd 3659,94
	La 3728,90	Dy 3531,70	Dy 3645,41
	Dy 3531,70	Sm 3592,60	Sm 3693,99
	Sm 3568,27	Y 3633,12	Y 3633,12
	Y 3710,30		
3887,05	La 3939,90	Ce 3929,26	Nd 3926,62
	Eu 3907,10	Dy 3944,70	Eu 3930,48
	Pr 3908,43		
4109,80		Ce 4063,92	
		Nd 4061,09	

Vários autores examinaram espectrogramas de elementos lantanídicos de elevada pureza a fim de estabelecer se as linhas espectrais em questão foram corretamente identificadas. Um trabalho excelente publicado por KNISELEY et alii⁽²⁸⁾ apresenta um grande número de erros destas tabelas, os comprimentos de onda com as correções determinadas por estes autores e as prováveis interferências.

Estabeleceu-se um critério rigoroso para a seleção das linhas analíticas apresentadas nesta dissertação, optando-se pelas mais intensas e com menor probabilidade de interferência.

As curvas analíticas para os elementos Pr, Eu, Gd, Sm, Dy e Y em matriz de óxido de lantânio, para La, Nd, Sm, Gd, Dy, e Y em matriz de óxido de cério e para La, Sm, Gd, Y, Eu e Dy em matriz de óxido de neodímio (figuras 5, 6 e 7) foram obtidas a partir da excitação, para cada matriz, de seis séries completas dos padrões sintéticos (tabela II), segundo as condições experimentais descritas no item 3.5. Cada ponto indicado nas curvas analíticas resulta, pois, da média aritmética das intensidades das linhas obtidas pela queima de seis padrões iguais.

Estas curvas relacionam a razão das intensidades relativas, entre a linha analítica e a linha do padrão interno, com as concentrações dos elementos. Os valores das intensidades relativas foram obtidos das curvas de calibração de emulsão fotográfica.

A correção do fundo espectral, quando necessária foi feita por meio da diferença entre a intensidade relativa da linha e a intensidade do fundo, medida ao lado da mesma linha.

Quando necessário, fez-se a correção de concentrações residuais pelo método gráfico das aproximações sucessivas descrito por DUFFENDACK et alii⁽¹⁾.

3.8 – Procedimento para a Análise de Lantanídios em Matrizes de Terras Raras

Dissolve-se a amostra (óxido de lantânio ou óxido de neodímio) com ácido clorídrico 1:1 a quente. No caso do óxido de cério, além do ácido clorídrico, adicionam-se também algumas gotas de ácido fluorídrico (item 3.2). Faz-se a precipitação com excesso de uma solução saturada de ácido oxálico (15%), deixando-se em repouso durante seis horas. Filtra-se e transfere-se o precipitado com o papel de filtro para um cadinho de porcelana. Faz-se a secagem sob lâmpada de raios infravermelho e, em seguida na chama do bico de gás. Calcina-se o precipitado em mufla, a 900°C, por uma e meia hora. Mistura-se e homogeneiza-se a amostra calcinada com igual massa de grafita em pó de pureza espectrográfica. Pesam-se alíquotas de 15 mg da mistura e transferem-se para os eletrodos de grafita (item 3.4.). O material dentro do eletrodo é levemente comprimido, com o auxílio de uma vareta de aço inoxidável, de modo a formar uma pastilha com superfície plana. Monta-se o eletrodo na câmara de atmosfera controlada (item 3.4.); utiliza-se, como gás inerte, mistura de 80% de argônio e 20% de oxigênio, com fluxo de 4 litros por minuto para as matrizes de cério e neodímio e 3,5 litros por minuto para a matriz de lantânio. A excitação se faz com um arco de corrente contínua de 17 ampères (item 3.5.).

4 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1 – O Método Espectrográfico

De uma maneira geral, a técnica de centelha de alta tensão com eletrodos de cobre, aplicada por diversos pesquisadores tem seu emprego mais estendido quando se desejam determinações com muita precisão, mas que não envolvam alta sensibilidade, como no caso de impurezas ao nível de poucas partes por milhão ($\mu\text{g/g}$) ou frações de partes por milhão. Sabe-se que as terras raras, embora apresentem um

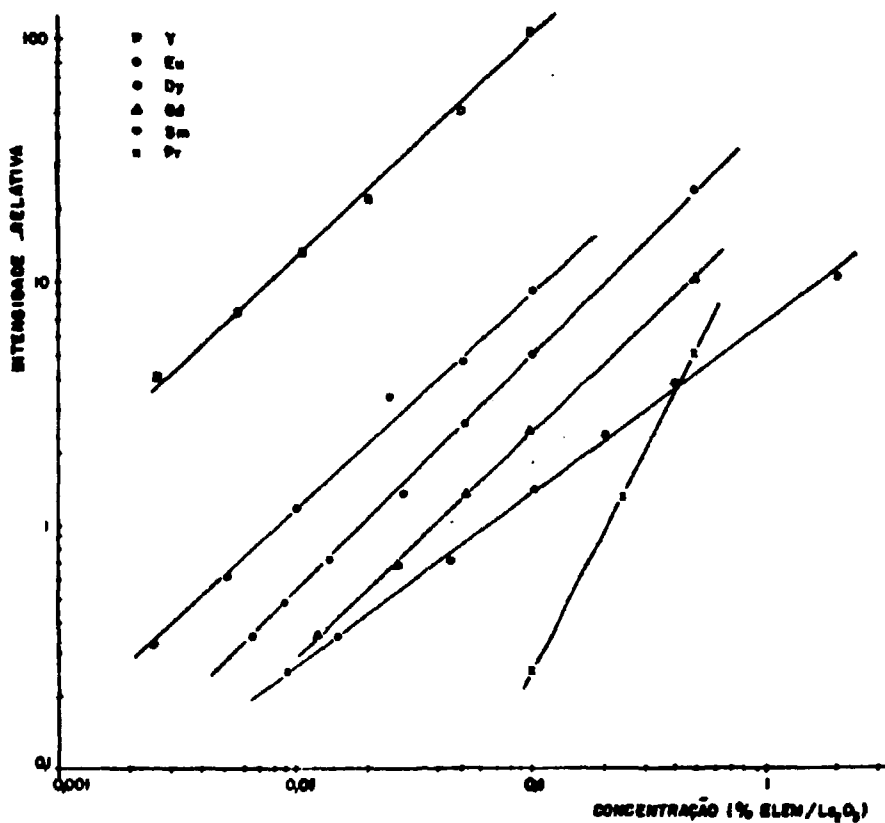


Figura 6 - Curvas Analíticas para os Elementos Y, Eu, Dy, Gd, Sm e Pr, em Matriz de La_2O_3

Y 3710,30 Å/La 3738,90 Å

Dy 3631,70 Å/La 3636,10 Å

Sm 3668,27 Å/La 3668,50 Å

Eu 3007,10 Å/La 3039,00 Å

Gd 3360,62 Å/La 3349,70 Å

Pr 3008,43 Å/La 3039,00 Å

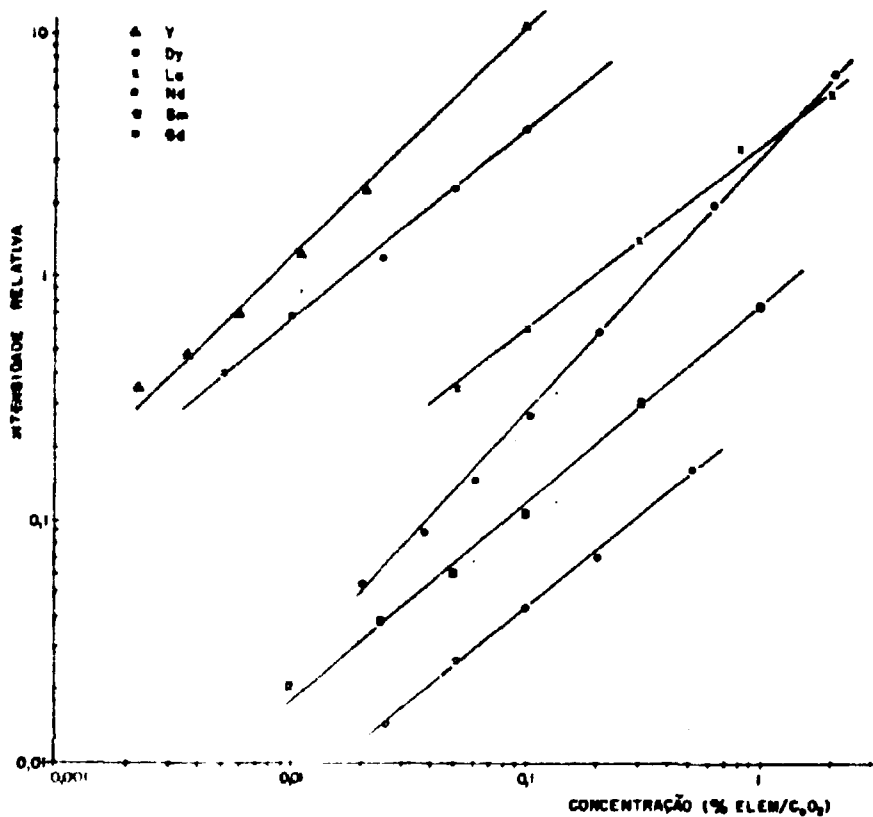


Figura 8 - Curvas Analíticas para os Elementos Y, Dy, Nd, La, Sm e Gd em Matriz de CeO_2

Y 3833,12 Å/Ce 2996,73 Å

Nd 4061,09 Å/Ce 4063,12 Å

Sm 3692,60 Å/Ce 3696,73 Å

Dy 3531,70 Å/Ce 3596,73 Å

La 3380,91 Å/Ce 3396,72 Å

Gd 3382,23 Å/Ce 3396,72 Å

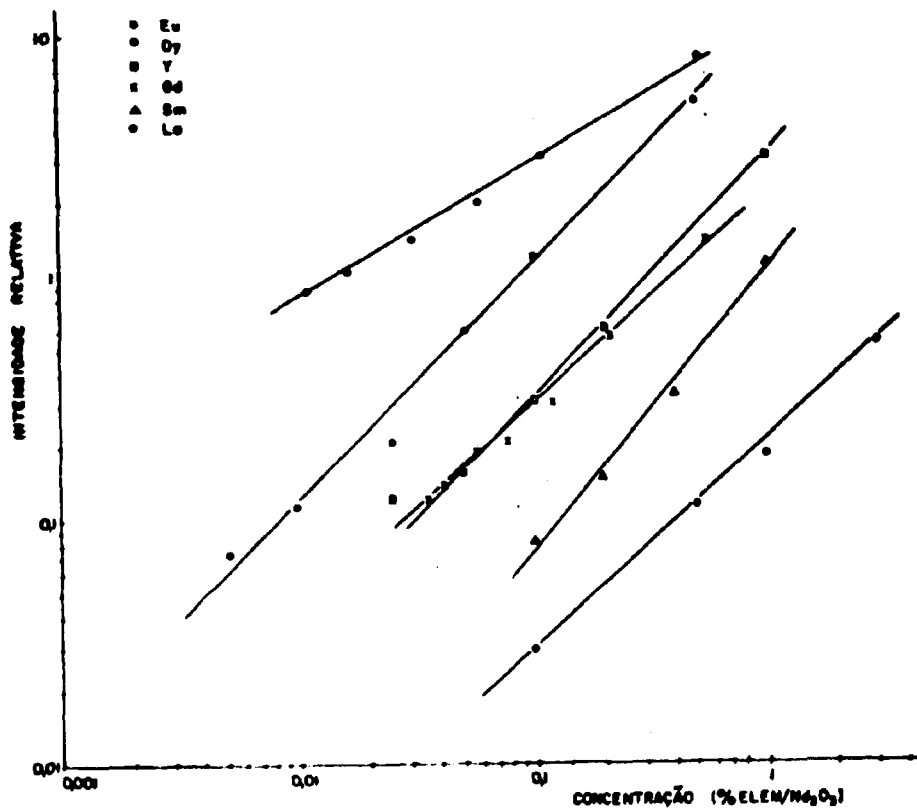


Figura 7 — Curvas Analíticas para os Elementos Eu, Dy, Y, Gd, Sm e La em Matriz de Nd_2O_3

Eu 3930,48 Å/Nd 3926,62 Å

Y 3633,12 Å/Nd 3659,94 Å

Sm 3693,99 Å/Nd 3659,94 Å

Dy 3646,41 Å/Nd 3659,94 Å

Gd 3422,47 Å/Nd 3410,26 Å

La 3380,91 Å/Nd 3410,26 Å

espectro complexo muito rico em linhas, não possuem linhas analíticas muito intensas ou sensíveis. Quando se efetua uma separação prévia de lantanídeos dependendo do fator de enriquecimento, pode-se determinar, por meio desta técnica, baixas concentrações com boa reprodutibilidade.

A técnica com arco de corrente contínua em eletrodos de grafita, dada sua alta sensibilidade, é mais utilizada quando os elementos de interesse são microconstituintes. Por exemplo, no caso deste trabalho, na determinação de microquantidades de terras raras em concentrados de lantanídeos de elevada pureza.

Na determinação espectrográfica dos elementos lantanídicos em um concentrado de terras raras, onde a separação individual é muito difícil, existem principalmente duas possibilidades: a evaporação de soluções dos lantanídeos em eletrodos de grafita ou o emprego de amostras sólidas (óxidos) na forma de pó, colocadas na cratera de eletrodos de grafita; faz-se a excitação, em ambos os casos por meio de um arco de corrente contínua.

A técnica na evaporação de soluções em eletrodos de grafita é muito laboriosa e a impermeabilização dos eletrodos nem sempre é perfeita. Obtém-se resultados melhores com o uso mais freqüente da excitação de amostras sólidas pulverizadas, em eletrodos de grafita, sob arco de corrente contínua.

Como se sabe, as terras raras são muito refratárias e exigem, para sua volatilização, a aplicação de correntes elevadas; isto pode conduzir a queimas irregulares, afetando a precisão do método. Por esta razão, empregam-se, comumente, misturas de terras raras e certos tampões, entre os quais a grafita. Esta, na qualidade de tampão espectrográfico, tem a propriedade de manter o arco mais estável em temperaturas relativamente elevadas (3000 a 4000°C), ao contrário de certos sais. Alguns sais, principalmente os de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, são bons tampões com relação à estabilidade do arco elétrico; entretanto, dado que o potencial de excitação destes sais é muito baixo, a temperatura no arco será inferior à necessária para que ocorra uma volatilização razoável dos lantanídeos.

A técnica empregada assemelha-se à técnica de "queima total", onde a amostra é excitada em eletrodos de grafita com cratera pouco profunda, proporcionando um consumo total da amostra. Neste trabalho, entretanto, houve necessidade de proceder-se a uma queima apenas parcial da amostra, pois, após a volatilização dos lantanídeos a serem determinados, o prosseguimento no processo de excitação até sua queima total, provoca volatilização adicional da matriz, desnecessária e prejudicial.

A tentativa de empregar-se a técnica de destilação com carreadores (item 3.3.1.1) não apresentou bons resultados, senão os lantanídeos poderiam ser determinados sem a interferência da matriz. Esta técnica é utilizada com resultados excelentes na determinação de elementos voláteis e de volatilização intermediária em matrizes refratárias. Em alguns casos, entretanto, consegue-se um certo fracionamento entre as impurezas de volatilidade baixa e a matriz refratária; é o caso da determinação de terras raras em compostos de tório⁽¹⁰⁾.

Os ensaios realizados em eletrodos de cratera com dimensões de valores intermediários entre os tipos usados na destilação com carreadores (AGDSP-9066) e de queima total (AGKSP-4031), também não apresentaram resultados satisfatórios. Embora o tipo de eletrodo, confeccionado especialmente para este fim, permite acomodar uma carga maior de amostra, visando maior sensibilidade, a volatilização dos lantanídeos é pequena.

Considerando a maneira na qual a volatilização e a excitação da amostra participam na descarga do arco, é interessante comparar o ânodo de grafita a um pequeno forno cilíndrico. O calor é transmitido à amostra em pó na cratera por condução através das paredes de grafita, por radiação emanada destas paredes e da descarga luminosa e por colisões de moléculas, átomos ou íons em movimento rápido que se difundem na amostra vindos da região do arco.

Podemos considerar os fenômenos da volatilização, excitação e ionização como sendo da natureza fundamentalmente térmica resultante da colisão com átomos e moléculas em movimento

Rápido e não uma consequência do campo elétrico presente. É importante, também, observar que a profundidade da cratera no ânodo e a altura que alcança a amostra pulverizada, dentro da cratera, devem ser cuidadosamente consideradas em relação à volatilidade dos materiais refratários e das impurezas procuradas.

Um fator importante em qualquer análise espectroquímica diz respeito à preparação de padrões e amostras. No presente trabalho fez-se a preparação por meio de soluções, dissolução dos sólidos e adições de soluções para obter cada padrão. Este procedimento proporciona uma excelente homogeneização. A precipitação, utilizando excesso de ácido oxálico, é específica para os lantanídeos, eliminando a maioria das impurezas que podem interferir na análise.

4.2 - Aplicação do Método

Realizaram-se várias aplicações do método aqui descrito, em análises quantitativas de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras, provenientes do fracionamento de terras raras individuais em uma unidade semi piloto montada no Centro de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica e em concentrados de terras raras purificados pelo laboratório da antiga ORQUIMA S.A. (hoje NUCLEMON, empresa da NUCLEBRÁS). Alguns resultados destas análises são apresentados na tabela IV.

Tabela IV

Análise Quantitativa de Alguns Concentrados de Lantanídeos

Amostra Elemento	Concentrados de óxido de lantânio (%Ln/óxido)				
	Orquima	KV-15	KV-13	KV-12	KVI-8
Gd	0,019	0,015	0,019	—	0,053
Dy	0,048	0,069	—	—	0,007
Sm	0,023	0,064	0,042	0,01	0,14
Y	0,157	0,004	0,006	0,002	0,004
Pr	—	—	—	—	1,45
Eu	—	—	—	—	0,01

Amostra Elemento	Concentrados de óxido de cério (%Ln/óxido)						
	1	2	3	4	5	6	7
Gd	0,39	0,53	0,39	0,16	0,36	0,18	0,02
La	2,38	1,5	0,87	0,68	1,4	1,19	0,08
Dy	0,29	0,29	0,20	0,25	0,19	0,1	—
Sm	2,32	2,34	0,36	0,37	1,05	0,57	0,035
Y	0,28	0,26	0,11	0,08	0,13	0,085	0,004
Nd	3,25	4,08	3,57	2,49	4,04	3,33	0,15

O método aqui proposto, demonstrado para três matrizes com bons resultados, pode ser estendido para aplicação a qualquer concentrado de lantânio, cério ou neodímio, desde que as concentrações dos lantanídeos a serem determinados estejam dentro da escala de concentrações apresentada, bem como a outros concentrados de terras raras, como é o caso de uma unidade semi piloto de fracionamento de lantanídeos.

O método apresenta sensibilidade satisfatória, sendo possível atingir, para alguns elementos lantanídicos, um limite de detecção de até 0,002% (20 $\mu\text{g/g}$) elemento/ Ln_2O_3 . Os resultados conseguidos são compatíveis com alguns dos encontrados na literatura. Os limites satisfazem as exigências necessárias para um controle de impurezas nas frações obtidas da unidade semipiloto.

Uma das dificuldades sentidas no julgamento dos resultados conseguidos é a escassez de trabalhos específicos para as matrizes de lantânio e cério, tendo sido encontrados apenas alguns trabalhos para a matriz de neodímio. A maior parte dos trabalhos determina apenas uma ou duas terras raras em matriz de lantanídeos de pureza elevada.

Observou-se que o elemento cério apresenta poucas linhas suficientemente sensíveis quando se procura determiná-lo como impureza. Na forma de matriz, entretanto, apresenta linhas com intensidade média que podem ser aproveitadas como linhas de padrão interno.

4.3 - Limites de Detecção

Diversos fatores podem melhorar os limites de detecção espectrográficos dos elementos em geral: escolha correta da emulsão fotográfica, superposição de várias exposições em uma placa fotográfica de alto contraste, uso de grande dispersão, tempo correto de exposição e fim de que sejam registradas apenas as intensidades máximas da emissão, escolha do tamanho, forma e cavidade ideais dos eletrodos, escolha de uma substância que aumente a intensidade de emissão para um desejado elemento e uso de correntes elevadas, entre outros⁽¹⁾. Assim, um método que envolva a determinação simultânea de um grupo de elementos, provavelmente não apresenta tão bons resultados quanto um método desenvolvido especificamente para um elemento único.

No caso dos lantanídeos, entretanto, por possuírem propriedades muito semelhantes, é possível o estabelecimento de um método geral para sua determinação conjunta. Neste trabalho estudou-se, basicamente, as mesmas condições para as três matrizes analisadas.

Os limites de detecção alcançados e as escalas úteis de concentração para cada um dos elementos analisados em cada uma das matrizes consideradas estão na tabela V.

4.4 - Precisão, Exatidão e Aceitação do Método Proposto

Na análise de precisão do método proposto, calcularam-se o DESVIO PADRÃO (σ) e o DESVIO PADRÃO RELATIVO (ou COEFICIENTE DE VARIAÇÃO) (μ).

Avaliou-se a EXATIDÃO por meio de padrões conhecidos e caracterizaram-se os resultados pela diferença entre o valor médio e o valor exato, segundo McFARREN⁽²⁾.

Conseguiram-se os valores dos parâmetros acima mencionados e ilustrados na tabela VI, por intermédio de vinte determinações de um mesmo padrão conhecido, para cada um dos elementos analisados. Aplicado o teste de aceitação⁽³²⁾ descrito no Apêndice desta dissertação, aos resultados obtidos, notou-se que para quase todos os elementos impurezas, muitos valores foram desprezados por serem considerados aberrantes. Dado este fato, nota-se na tabela VI, que o número de determinações (n) varia de quatorze a vinte.

Analisando-se, novamente, a referida tabela, nota-se que os valores do erro total individual de

Tabela V

Limites de Detecção e Escala Útil de Concentração para cada Elemento Lantanídico,
Segundo os Resultados do Presente Trabalho

Elemento	Limite de Detecção (% elemento/Ln ₂ O ₃)	Escala Útil (% elemento/Ln ₂ O ₃)
Matriz de óxido de Lantânio		
Pr	0,1	0,1 - 0,5
Y	0,0026	0,0026 - 0,1
Dy	0,006	0,006 - 0,5
Sm	0,009	0,009 - 2
Eu	0,0025	0,0025 - 0,1
Gd	0,0125	0,0125 - 0,5
Matriz de óxido de Cério		
La	0,05	0,05 - 2
Gd	0,025	0,025 - 0,5
Sm	0,005	0,005 - 1
Y	0,02	0,02 - 1
Nd	0,02	0,02 - 2
Dy	0,005	0,005 - 0,2
Matriz de óxido de Neodímio		
Y	0,05	0,05 - 1
Gd	0,04	0,04 - 0,5
Dy	0,005	0,005 - 0,5
Sm	0,1	0,1 - 1
Eu	0,01	0,01 - 0,5
La	0,06	0,06 - 3

Tabela V

Valores Obtidos para os Parâmetros PRECISÃO, EXATIDÃO e ACEITAÇÃO, pelo Método Proposto nesta Dissertação, para cada um dos Elementos Lantanídeos Determinados nas Matrizes de Óxido de Cério e Óxido de Neodímio

Elemento	Nº de Determinações (n)	Média dos Resultados \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	Valor Exato u ($\mu\text{g/g}$)	PRECISÃO		EXATIDÃO		ACEITAÇÃO
				Desvio Padrão σ ($\mu\text{g/g}$)	Desvio Padrão Relativo ρ (%)	Erro Médio d ($\mu\text{g/g}$)	Erro Relativo θ (%)	Erro Total E_t (%)
Matriz de Óxido de Lantânio								
Gd	20	266	275	24	9	9	3,3	21,3
Dy	18	323	290	25	8	33	11,5	27,5
Sm	20	1245	1050	181	13	195	18,5	44,5
Y	15	400	508	42	10,5	108	21	42
Eu	20	248	250	35	14,5	4	1,5	30,5
Pr	20	2442	2500	393	16	57	2,5	34,5
Matriz de Óxido de Cério								
Gd	20	967	1000	72	7,5	33	3,5	18,5
La	20	2567	3000	178	7	432	14,5	28,5
Dy	15	901	1000	170	19	99	10	48
Sm	20	917	1000	90	10	83	8,5	28,5
Y	20	1007	1100	123	12,5	93	8,5	33,5
Nd	20	1984	2100	243	12	116	5,5	29,5
Matriz de Óxido de Neodímio								
Sm	14	1729	2000	56	3,5	271	13,5	20,5
Y	15	1091	1000	89	8,5	91	9	28
Gd	15	464	500	84	18	36	7	42
Eu	14	444	500	54	12	56	11	36
Dy	15	517	500	49	9,5	17	3,5	22,5
La	19	6284	5000	371	5,9	1284	25,7	37,5

Todos os elementos estudados variando aproximadamente de 18 a 48%, não ultrapassaram 50%, o que assegura a aceitabilidade do método proposto⁽³⁶⁾.

Definem-se os parâmetros acima no Apêndice.

APÊNDICE

A classificação dos erros permite definir dois conceitos básicos: a precisão e a exatidão.

Pode-se expressar a EXATIDÃO por intermédio do cálculo dos erros médio e relativo, segundo as definições:

$$\text{Erro médio} \quad d = \bar{x} - u$$

$$\text{Erro relativo} \quad e = \frac{\bar{x} - u}{u}$$

onde:

\bar{x} = média dos resultados

u = valor nominal, considerado verdadeiro

A PRECISÃO de um método analítico caracteriza-se pelo espalhamento dos vários resultados da análise de uma amostra em relação à média (\bar{x}). O desvio padrão e o desvio padrão relativo (ou coeficiente de variação) expressam a precisão. O desvio padrão (σ) para um número limitado de valores e o desvio padrão relativo (ν) podem ser assim definidos:

$$\text{Desvio padrão} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

onde:

x_i = resultados obtidos na análise

n = número de resultados

Desvio padrão relativo (ν) é o desvio padrão da média, expresso em porcentagem:

$$\nu = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$$

Para a ACEITABILIDADE de um método analítico, McFARREN⁽³⁶⁾ estabeleceu que o erro total (E_t) não deve exceder a 50%. Define-se o ERRO TOTAL como a soma do erro relativo com duas vezes o desvio padrão relativo, isto é,

$$E_t = e + 2\nu$$

Aos valores obtidos no cálculo dos parâmetros acima definidos, deve-se aplicar um teste de aceitabilidade⁽³²⁾, eliminando-se desta forma os resultados considerados aberrantes. Tais resultados são os situados fora do intervalo ($\pm \sigma t$), onde t é um coeficiente tabelado (tabela de Fischer⁽³²⁾), para um nível de significância $\alpha = 0,05$ e para $(n - 1)$ graus de liberdade, sendo n o número de resultados.

McFARREN⁽³⁶⁾, LACROIX⁽³²⁾, NÁLIMOV⁽⁴¹⁾ e ATALLA⁽⁸⁾ apresentam pormenores sobre a interpretação quantitativa de resultados analíticos.

ABSTRACT

A spectrochemical method has been developed for the determination of Y, Pr, Sm, Eu, Gd and Dy in purified lanthanum oxide; Y, La, Nd, Sm, Gd and Dy in purified cerium oxide and Y, La, Sm, Eu, Gd and Dy in neodymium oxide.

The technique consists of an almost total consumption of the sample in a 17 amperes direct current arc. The rare earth oxides are mixed with an equal amount by weight of spectrographic graphite powder and the electrodes are arced in an argon(80%) - oxygen(20%) atmosphere, inside a specially designed chamber, to suppress cyanogen bands.

The concentration ranges are approximately 0,002 - 2%, depending on the matrix and the elements to be analysed.

The precision, accuracy and acceptability of the method were calculated for all elements. The total error values are approximately in the range of 18-48%.

The method was developed for the quality control of the individual fractions held by pulsed and ion exchange columns in the lanthanide separations, in the Centro de Engenharia Química, Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961.
2. ANNEI, C. S. & HELZ, A. W. *U. S. Geolog. Survey, Profess. Papers No. 400-B, 22/*, 1960 apud WANG, M. S. & CAVE, W. T. Arc chamber for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, **18**:191, 1964.
3. ARRAK, A. *The Spex Specter*, **8**, No. 3, 1, 1963 apud WANG, M. S. & CAVE, W. T. Arc chamber for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, **18**:191, 1964.
4. ASHTON, F. L. Control of the cyanogen bands of the graphite arc, when estimating chromium spectrographically in plant material. *J. Soc. chem. Ind.*, London, **58**:185-91, 1939.
5. ATALLA, L. T. *Interpretação quantitativa de resultados analíticos*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (Apostila de curso).
6. BOUMANS, P. N. J. M. *Theory of spectrochemical excitation*. London, Hilger and Watts, 1966.
7. BRIL, K. J. et alii. *Obtenção de tório, európio e terras raras pesadas a partir da monazita. I. Composição das terras raras na monazita*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-116).
8. BRITO, J. *Determinação espectrográfica de algumas terras raras em tório e seus compostos: pré-concentração por cromatografia no sistema celulose-HNO₃-éter*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1976. (IEA-416).
9. CURTIS, C. D. Cyanogen band supression in direct - current spectrographic analysis. *Nature*, London, **199**: 1067-8, 1962.
10. DEPPE, A. L. *Aplicação de técnica de destilação fracionada com corredor na determinação espectroquímica dos elementos lanthanídicos e tório em matriz de óxido de tório*. São Paulo, 1970. [Dissertação de mestrado].
11. FASSEL, V. A. Paper given in 11th Annual Southeastern Symposium on Spectroscopy, January 1963, University of Florida apud WANG, M. S. & CAVE, W. T. Arc chamber for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, **18**:191, 1964.

12. _____. The quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. 3. Determination of major constituents in complex mixtures. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, 39:187-93, 1949.
13. _____ & WILHELM, H. A. The quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. 1. Determination of samarium in neodymium. 2. Determination of europium in samarium. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, 38:518-26, 1948.
14. _____ et alii. Quantitative spectrographic analysis of rare earth elements. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27:1010-4, 1955.
15. FELDMAN, C. & ELLENBURG, J. Y. Certain rare earths in purified thorium and uranium preparations: chemical isolation and spectrographic determination. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:418-22, 1958.
16. FRED, M. et alii. Spectrochemical analysis by the copper spark method. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, 37:279-88, 1947.
17. FRITZ, J. S. et alii. Chelometric titrations using an azoarsenic acid indicator. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:1111-4, 1958.
18. GHODGAONKAR, G. S. et alii. *Spectrographic analysis of high purity Dy₂O₃ for trace amounts of Er, Gd, Ho, Tb and Y*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971. (BARC-536).
19. GRAMPHUROHIT, S. V. & SWAMY, S. K. *Spectrographic determination of rare earth impurities in erbium oxide and ytterbium oxide*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1970. (BARC-471).
20. _____ et alii. *A DC arc method for the determination of rare earth impurities in yttrium oxide*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971. (BARC-521).
21. GRISHIMA, T. I. Determination of small amounts of the rare earths in preparation of praseodymium, samarium, holmium, erbium and thulium. *J. analyt. Chem. USSR*, New York, 14:451-4, 1959.
22. HARRISON, G. H. *M. I. T. wavelength tables of 100,000 spectrum lines*. New York, Wiley, 1939.
23. _____ et alii. *Practical spectroscopy*. New York, Prentice-Hall, 1948.
24. HERZBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure*. 2.ed. New York, Van Nostrand, 1950.
25. ISHIDA, R. Quantitative spectrochemical analysis of rare earths in lanthanum oxide. *J. chem. Soc. Japan pure Chem. Sect.*, Tokyo, 76:171-80, 1955.
26. ISHIDA, Y. G. *An investigation of the spectrographic analysis of high purity rare earth oxides*. Lexington, Univ. Kentucky, 1950. (Ph.D. Thesis). (ORO-279).
27. JOHNSON, W. W. A. & NORMAN, D. P. Spectrographic detection and determination of the halogens. *Ind. Engng Chem., analyt. Edn*, Easton, Pa., 15:119, 1943.
28. KEENAN, R. G. & WHITE, C. E. Suppression of cyanogen bands in the direct current graphite arc by lithium chloride. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25:287-92, 1953.
29. KNISELEY, R. N. et alii. Misidentification in the arc spectra of the rare earths. *Spectrochim. Acta*, Berlin, 16:263-80, 1960.

30. _____ et alii. Quantitative spectrographic analysis of the rare earth elements. 3. Determination of rare earth impurities commonly associated with purified Sm, Cd, Tb and Y. *Spectrochim. Acta*, Berlin, 12:332-7, 1958.
31. KRUMHOLZ, P. Aspectos da industrialização da monazita. *Bolm Assoc. bras. Metais*, São Paulo, 5:545-51, 1949.
32. LACROIX, Y. *Analyse chimique: interprétation des résultats par le calcul statistique*. Paris, Masson, 1962.
33. LIMA, G. R. *Indústria de terras raras no Brasil*. [Palestra pronunciada na XXI reunião anual da SBPC, julho de 1969, Porto Alegre].
34. McCARTHY, C. H. et alii. Observations on the rare earths: quantitative estimation of the rare earths by means of their arc spectra. *Ind. Engng Chem. analyt. Edn*, Easton, Pa., 10:184-7, 1938.
35. McFARREN, E. F. et alii. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 42:358-65, 1970.
36. MARGOSHES, M. & SCRIBNER, B. F. Simple arc devices for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, 18(5):154-5, 1964.
37. MARKS, W. & GARDNER, M. A chamber for operating arcs for spectrographic investigation in controlled atmospheres. *Rev. scient. Instrum.*, New York, 18:370-1, 1947.
38. MARSH, J. R. The separation of the lanthanous. *Q. Rev. chem. Soc.*, London, 1:126-43, 1947.
39. MENE, P. S. & DESHMUKH, D. J. Effect of alkali chlorides on the intensity of the cyanogen bands in carbon arc. *Current Sci. India*, 18:373, 1949.
40. MURTY, P. S. & KHANNA, P. P. *Spectrographic analysis of high purity europium oxide*. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1971. (BARC-532).
41. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1963.
42. NATIONAL LEAD COMPANY OF OHIO, Cincinnati. *Analytical chemistry manual of the Feed Materials Production Center*. Oak Ridge, USABC, Division of Technical Information, Dec. 1964. (TID-7022). v.2, item 2.1.5. 5.1.1.
43. O'CONNEL, R. F. & MITTELDORF, A. J. *The Spex Speaker*, 5, No. 2, 1, 1960 apud WANG, M. S. & CAVE, W. T. Arc chamber for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, 18:191, 1964.
44. OIWA, I. T. High-purity rare earth products: their production and application. *Chem. Econ. Engrg Rev.*, Tokyo, 2(26):29-33, 1970.
45. POPE, G.W. & HAMMAKER, E. M. Suppression of cyanogen bands for spectrographic analysis of Er_2O_3 . *Appl. Spectrosc.*, New York, 12:161-3, 1958.
46. ROSKILL, O. W. *The economics of thorium, the rare earths and yttrium*. London [s.ed.] 1968.
47. SELWOOD, F. W. Observations on the rare earths. 34. Spectrographic estimation of impurities in the rare earths. *Ind. Engng Chem., analyt. Edn*, Easton, Pa., 2:93-6, 1930.

48. SMITH, D. M. & WIGGINS, G. M. Improvements in analysis of high purity materials. *Spectrochim. Acta*, Berlin, 3:327-40, 1948.
49. STALWOOD, B. J. Air cooled electrodes for the spectrochemical analysis of powders. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, 44:171-6, 1954.
50. STEADMAN, L. T. The carbon arc in oxygen for the spectrochemical determination of potassium. *Phys. Rev.*, Ithaca, N. Y., 63:322, 1943.
51. STONE, H. *J. opt. Soc. Am.*, 44:441, 1954 apud WANG, M. S. & CAVE, W. T. Arc chamber for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, 18:191, 1964.
52. THIERS, R. E. The advantages of controlled atmosphere for arc spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, New York, 7:167-63, 1953.
53. UMEDA, K. & ABRÃO, A. *Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras: precipitação homogênea com uréia-água oxigenada*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, fev. 1975. (IEA-382).
54. _____ & ABRÃO, A. *Separação dos elementos lantanídicos individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1975.
55. VALLEE, B. L. et alii. The influence of argon, helium, oxygen and carbon dioxide on emission spectra in the DC arc. *J. opt. Soc. Am.*, Philadelphia, 40:751-4, 1950.
56. WANG, M. S. & CAVE, W. T. Arc chamber for spectral excitation in controlled atmospheres. *Appl. Spectrosc.*, New York, 18:189-91, 1964.
57. WIGGINS, G. M. Analysis of rare earth oxides by means of emission spectra. 2. A technique for the suppression of cyanogen bands in carbon arc spectra of rare earth oxides. *The Analyst*, London, 74:101-4, 1949.

