



**ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍTRIO, POR ANÁLISE  
POR ATIVAÇÃO, EM PRESENÇA DE LANTANÍDIOS. APLICAÇÃO  
DA TÉCNICA DA SUBESTEQUIOMETRIA**

**Débora Inês Teixeira da Silva**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 113  
IEA - DT - 113**

**DEZEMBRO/1978**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

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

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍTRIO, POR ANÁLISE  
POR ATIVAÇÃO, EM PRESENÇA DE LANTANÍDIOS. APLICAÇÃO  
DA TÉCNICA DA SUBESTEQUIOMETRIA**

**Déborah Inês Teixeira de Silva**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre -  
Área Tecnologia Nuclear" - Orientador Dra. Laura  
Tognoli Atalia. Apresentada e defendida em 23 de  
junho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA**

**INIS Categories and descriptors**

**B11**

**Yttrium**

**Activation analysis**

**Substoichiometry**

---

**Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS</b> .....	5
II.1 – Princípio da Subestequiometria Aplicado à Análise por Ativação .....	5
II.2 – Associação da Subestequiometria às Separações por Troca Iônica .....	7
II.3 – Limitações da Sensibilidade do Método .....	8
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>A CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DOS LANTANÍDIOS E ÍTRIO</b> .....	9
III.1 – Suporte .....	10
III.2 – Fase Estacionária .....	11
III.3 – Fase Móvel .....	13
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS</b> .....	13
IV.1 – Estudo da Técnica da Subestequiometria, Aplicada à Determinação de Ítrio .....	14
IV.1.1 – Reagentes e Soluções .....	14
IV.1.2 – Contagens .....	15
IV.1.3 – Preparação das Soluções-Teste .....	16
IV.1.4 – Técnica Operacional .....	15
– Tratamento do Efluente .....	16
– Tratamento da Resina .....	16
– Preparação dos Padrões .....	16
– Resultados .....	16
IV.2 – Separação do Ítrio do Grupo dos Lantanídeos .....	16
IV.2.1 – Reagentes e Soluções .....	18
IV.2.2 – Equipamento Utilizado .....	18
IV.2.3 – Desenvolvimento do Método .....	18
– Preparação do Suporte .....	18
– Preparação da Fase Estacionária .....	19

	<b>Página</b>
– Impregnação da Terra Silíceas com HDEHP .....	19
– Preparação das Colunas .....	19
– Preparação da Solução Amostra .....	19
– Experimentos Preliminares .....	20
IV.2.4 – Método Adotado .....	20
IV.3 – Estudo da Sensibilidade do Método .....	21
IV.4 – Estudo da Precisão e Exatidão dos Resultados Analíticos .....	28
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....</b>	<b>30</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>33</b>

# ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍTRIO, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO, EM PRESENÇA DE LANTANÍDIOS. APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA SUBESTEQUIOMETRIA.

Débora Inês Teixeira de Sá

## RESUMO

Neste trabalho aplicaram-se métodos que usam cromatografia de extração para a separação de ítrio dos elementos lantanídeos. Em particular, estuda-se a separação do ítrio, usando ácido di(2-etilhexil) fosfórico como fase estacionária, terra sílica como suporte e,  $\text{HNO}_3$  de concentração entre 4,5 e 5,0 como fase móvel. Nessas condições, obteve-se cerca de 50% de ítrio puro.

Para a determinação do ítrio, aplicou-se a técnica da subestequiometria, por complexação parcial no ítrio e separação dos íons  $\text{Y}^{3+}$  do complexo  $(\text{EDTA-Y})^-$  por meio de resina catiônica.

Estuda-se a sensibilidade, precisão e exatidão que podem ser esperadas em resultados analíticos. Demonstra-se que é possível a análise de uma amostra que contém uma parte por milhão de ítrio, com um erro maior que 5% e que é possível, admitindo-se um erro de 10%, determinar 60 partes por bilhão de ítrio.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O conhecimento do teor de ítrio pode ser de interesse em materiais de procedências e naturezas diversas. No caso de minerais, por exemplo, pode ser importante tanto do ponto de vista econômico (exploração e aproveitamento de minérios), como do ponto de vista geológico, no estudo da origem das jazidas. Segundo Morrison<sup>(19)</sup>, todos os elementos têm um interesse geoquímico potencial. A concentração dos elementos, segundo esse autor, permite formular hipóteses sobre a formação das rochas.

A idéia do desenvolvimento deste trabalho surgiu com a requisição de análise de vários elementos inclusive ítrio, em uma amostra de "cinzas volantes", ao Centro de Operação e Utilização do Reator - Área de Radioquímica, por parte de terceiros.

A amostra foi analisada por análise por ativação, mas não foi possível a dosagem do ítrio, porque a análise deste elemento envolve uma série de estudos decorrentes do seu comportamento radioquímico.

O comportamento químico do ítrio é semelhante ao dos elementos lantanídeos em todas as separações clássicas. A dificuldade da análise do ítrio, levando em consideração a presença dos

---

Aprovada para publicação em Junho/1978.

lantânídios, é a mesma para qualquer método que exija a separação química desse elemento. Por esse motivo, as análises de ítrio são geralmente feitas por métodos instrumentais, como, por exemplo, espectrografia óptica de emissão<sup>(11)</sup>. Qualquer método instrumental, porém, apresenta limitações que podem ser provocadas pela própria composição da amostra que se quer analisar, como também pela concentração do elemento de interesse, na matriz.

Torna-se importante estudar as condições para o desenvolvimento de métodos analíticos para ítrio, não só como uma contribuição à química analítica desse elemento, como também para comprovar resultados obtidos por métodos instrumentais.

A análise por ativação é um método bastante sensível para quase todos os lantânídios. De um modo geral, esses elementos podem ser determinados facilmente por espectrometria de raios gama dos radioisótopos formados por irradiação com nêutrons. Com os detectores de estado sólido de alta resolução, é possível até a determinação puramente instrumental de alguns elementos mais abundantes (cério e lantânio, por exemplo) e também de lantânídios cujas características nucleares são favoráveis à ativação por nêutrons como európio, samário, itérbio e lutécio. A possibilidade da determinação instrumental não pode sempre ser prevista, porque depende de muitos fatores decorrentes da composição da amostra.

No caso do ítrio, a separação química é inevitável, porque o  $^{90}\text{Y}$ , que se forma por irradiação com nêutrons, é um emissor de partículas  $\beta$  de alta energia (até 2,27 MeV), enquanto que a radiação  $\gamma$  emitida é pouco intensa. Por outro lado, todos os radioisótopos obtidos por irradiação dos lantânídios, além de emitirem radiação  $\gamma$ , são também emissores de partículas  $\beta$  e alguns deles, em particular o  $^{166}\text{Ho}$ , emitem partículas  $\beta$  de alta energia. Chama-se a atenção para o holmio, porque na técnica de separação de ítrio, adotada neste trabalho, o holmio é o principal contaminante do ítrio. Diante disso, para poder determinar o ítrio por análise por ativação, torna-se necessária a obtenção de ítrio puro, porque mesmo a técnica de contagem com absorvedores de alumínio não seria eficiente no caso de misturas com outros lantânídios, principalmente tratando-se de holmio.

Do ponto de vista químico, a análise do ítrio por ativação com nêutrons deve levar em conta as seguintes etapas:

- a) Separação do grupo dos lantânídios e ítrio dos demais elementos;
- b) Separação do ítrio dos elementos lantânídicos;
- c) Determinação do ítrio.

Os métodos de separação dos lantânídios e ítrio, como um grupo, já foram estudados por muitos pesquisadores e se encontram em textos de química<sup>(4,6)</sup>. Esses métodos foram estudados também por técnicas radioquímicas<sup>(4,2)</sup> e, por isso, a separação desse grupo de elementos não foi examinada neste trabalho.

A separação individual de cada elemento do grupo é um problema complexo, por causa da semelhança de comportamento químico que eles apresentam.

Ao iniciar esse trabalho, previa-se que seria praticamente impossível uma separação quantitativa do ítrio, porque pretendia-se usar o método proposto por Kleinberg<sup>(13)</sup>, que consiste na separação do ítrio dos lantânídios por extração líquido-líquido, usando tributilfosfato (TBP) como agente extrator. O próprio autor concluiu no trabalho que o rendimento da separação era da ordem de 50%. Por esse motivo, antes de estudar a separação do ítrio dos lantânídios, procurou-se desenvolver um método que permitisse determinar o rendimento da separação de um modo simples com resultados exatos e precisos.

As características do complexo do ítrio com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA),

sugeriram a possibilidade do uso da subestequiometria introduzida por Ruzicka e Stary<sup>(30)</sup> em análises por ativação. O ítrio e lantanídeos formam com o EDTA complexos muito estáveis com carga negativa. A adição de uma quantidade conhecida de complexante a uma solução de ítrio permite prever a massa de ítrio que se associará estequiometricamente ao EDTA, permanecendo o ítrio em excesso na forma de íons  $Y^{3+}$ . Verificou-se experimentalmente que em pH 5,8 há formação do complexo  $(EDTA-Y)^{-}$  e que este pode ser separado dos íons  $Y^{3+}$  existentes na solução por meio de resina catiônica. Essa mesma técnica foi usada por Landgrebe e colaboradores<sup>(17)</sup>, na determinação de cobalto com ótimos resultados.

A técnica da subestequiometria já foi usada para resolver muitos problemas analíticos e será examinada mais pormenorizadamente no Capítulo II do presente trabalho.

Uma vez obtidos resultados satisfatórios para a determinação quantitativa do ítrio, procurou-se estudar as condições mais favoráveis para a separação deste elemento dos lantanídeos. Como já foi dito, tentou-se inicialmente, a separação do ítrio por meio de TBP, seguindo a técnica indicada por Kleinberg<sup>(13)</sup>, utilizando-se uma solução de ítrio em  $HNO_3$  concentrado e TBP diluído em solvente adequado. O ítrio seria retroextraído da fase orgânica por meio de água. Realizaram-se experimentos com os traçadores  $^{90}Y$  e  $^{152-154}Eu$ , mas os resultados mostraram somente um enriquecimento de ítrio na fase orgânica. Em nenhuma condição se obteve uma separação completa do európio. Esse comportamento sugeriu a utilização da técnica da cromatografia de extração, usando o sistema  $HNO_3$  - TBP. Esse sistema, constituído de terra sílica como suporte, TBP como fase estacionária e  $HNO_3$  como fase móvel, já foi usado por Siekierski e Fidelis<sup>(36)</sup>, com bons resultados na separação dos lantanídeos mais leves. Em outro trabalho<sup>(9)</sup>, os mesmos autores estudaram a separação dos lantanídeos pesados, do térbio ao lutécio, usando microgramas de cada elemento, com exceção do térbio, cuja massa foi aumentada gradativamente, em vários experimentos, até 0,8 miligramas. O ítrio, nesse sistema, é eluído entre o érbio e o túlio, usando-se como eluente  $HNO_3$  11,5M.

Procurou-se no presente trabalho, repetir as condições indicadas por Siekierski e Fidelis<sup>(36)</sup>, usando-se macroquantidades de ítrio (5 a 10 miligramas). Obtiveram-se boas separações para lantânio e ítrio e, também para európio e ítrio, mas quando se tentou a separação de ítrio dos lantânios de número atômico maior, tais como itérbio e túlio, não foram obtidas frações de ítrio puro. Esses resultados implicavam no estudo das condições que favorecessem a separação do ítrio, tais como variação das dimensões da coluna, vazão e concentração do eluente.

Segundo Peppard<sup>(22)</sup> que trabalhou com extração de lantanídeos pesados com TBP, esses elementos são extraídos como um grupo por TBP de uma solução constituída por  $HNO_3$  15,0M. Como o fator de separação entre lantanídeos pesados adjacentes é menor que entre lantanídeos mais leves<sup>(21)</sup>, preferiu-se tentar outro método de separação do que continuar com o TBP.

Consultando a literatura sobre trabalhos com lantanídeos, verificou-se a possibilidade da separação do ítrio por meio de pentóxido de antimônio hidratado (HAP). De acordo com Girardi e colaboradores<sup>(12)</sup>, uma mistura de lantanídeos e ítrio dissolvidos em  $HClO_4$  1,0M, quando percolada por uma coluna contendo HAP, resulta na retenção dos lantanídeos, enquanto que o ítrio passa para o efluente. Os autores trabalharam com microquantidades, isto é, somente traçadores de todos os elementos e, a separação, de acordo com a descrição da técnica, é simples e rápida.

Como justamente o ítrio não é retido pelo HAP, supôs-se que, trabalhando com os lantanídeos em nível de microgramas e ítrio em macroquantidades (miligramas), seria possível obter a separação que se desejava. Nos primeiros experimentos feitos, trabalhou-se somente com ítrio marcado com  $^{90}Y$ .

Os resultados confirmaram aqueles obtidos por Girardi e colaboradores<sup>(12)</sup>, isto é, o ítrio não era retido pelo HAP. Como o comportamento do ítrio se assemelha ao dos lantanídeos pesados, não foi feita nenhuma prova, nesse sentido, com traçadores de lantanídeos mais leves. Passou-se então a trabalhar com ítrio e  $^{169-175}Yb$  e  $^{170}Tm$  e verificou-se que, mesmo em microquantidades, esses elementos não eram retidos pelo HAP. Fizeram-se várias tentativas, modificando-se algumas condições tais como a

concentração do  $\text{HClO}_4$ , a vazão e a massa de HAP, mas o comportamento do ítrio, do térbio e do túlio, era sempre o mesmo. Chegou-se a admitir que o fato de se trabalhar com uma concentração relativamente alta de ítrio pudesse alterar as condições do sistema, isto é, o próprio ítrio poderia agir como eluente dos lantanídeos. Verificou-se porém que, mesmo sem a presença de ítrio, a retenção dos lantanídeos pesados pelo HAP é praticamente nula.

Voltando-se a examinar os trabalhos publicados sobre separação de lantanídeos concluiu-se que, embora trabalhosa e mais demorada, a única técnica viável para a obtenção de ítrio puro seria a cromatografia. Pensou-se em adotar a técnica da cromatografia em resinas catiônicas com "fon de retenção" e EDTA como eluente. Essa técnica, introduzida por Spedding e colaboradores<sup>(38,39)</sup> e Krumholtz e colaboradores<sup>(15)</sup> já foi usada, em nível analítico, para determinar impurezas de lantanídeos em óxido de ítrio por Atalla e Lima<sup>(1)</sup>.

De acordo com os resultados obtidos nas análises, os elementos entre európio e holmio não podem ser separados, porque as constantes de estabilidade dos complexos formados por EDTA com zinco e manganês, usados como íons de retenção, favorecem a separação dos elementos mais leves e mais pesados do grupo dos lantanídeos. Nesse sistema, o comportamento do ítrio assemelha-se ao do gadolínio e disprósio, não sendo portanto possível uma separação, pelo menos em nível analítico.

A cromatografia de extração substituiu favoravelmente a cromatografia por resinas iônicas para separar os elementos lantanídicos. Segundo Peppard e colaboradores<sup>(23)</sup>, o reagente que oferece um valor mais alto para o fator de separação entre elementos lantanídicos adjacentes é o ácido 2 etilhexil fenil fosfônico (HEHP) a seguir o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) e depois o TBP. Como não foi possível obter o primeiro, passou-se a estudar a cromatografia de extração com HDEHP como fase estacionária. De acordo com os resultados apresentados por Sochacka e Siekierski<sup>(37)</sup>, é possível uma separação de microquantidades de érbio (até 10 miligramas) de térbio em nível de traçador com colunas relativamente curtas (10 centímetros). Qureshi e colaboradores<sup>(28)</sup>, estudaram por extração líquido-líquido, o comportamento dos lantanídeos e ítrio num sistema constituído por HDEHP e  $\text{HNO}_3$  em várias concentrações.

Pelos resultados apresentados nesse trabalho<sup>(28)</sup>, verificou-se que o valor da constante de estabilidade do quelato formado com ítrio é intermediário entre os valores das constantes de estabilidade dos quelatos formados com érbio e holmio. O érbio não é um elemento que possa prejudicar a análise por ativação, porque, por irradiação com nêutrons dá origem ao  $^{171}\text{Er}$  de 7,8h de meia-vida. O problema consistia na separação de ítrio de térbio, holmio e túlio, por isso, passou-se a trabalhar com os traçadores radioativos desses três elementos, além do  $^{90}\text{Y}$ . Os primeiros resultados obtidos, seguindo as condições propostas por Sochacka e Siekierski<sup>(37)</sup>, indicavam que não havia separação entre os elementos em estudo. Herrmann, criticou os resultados apresentados sobre a separação de térbio e érbio como sendo impossíveis, nas condições propostas, o que foi, posteriormente, citado e reconhecido num trabalho de Siekierski<sup>(44)</sup>.

Passou-se então a procurar, dentro do sistema HDEHP como fase estacionária retida em suporte de terra silícea e  $\text{HNO}_3$  como fase móvel, as melhores condições para a obtenção de frações de ítrio puro. A determinação dessas condições constitui a segunda parte do trabalho experimental apresentado nesta dissertação.

No Capítulo III, faz-se um exame mais detalhado da técnica de cromatografia de extração e sua aplicação na separação de ítrio e elementos lantanídicos.

Embora o problema de interferências em análise por ativação aplicada à determinação de ítrio não tenha sido examinado neste trabalho, é preciso lembrar que a presença de urânio ou de tório, numa amostra em que se quer analisar ítrio, dá origem a  $^{90}\text{Y}$  pelas seguintes reações:





Para resolver o problema dessas reações interferentes, é necessário conhecer a porcentagem de urânio e de tório presentes na amostra e calcular, ou determinar experimentalmente a atividade de  $^{90}\text{Y}$  produzidos por fissão. Esta atividade deverá ser deduzida da atividade total do  $^{90}\text{Y}$  que se obtém pela ativação da amostra. Existe, portanto, um compromisso entre a concentração de tório e a concentração dos elementos interferentes.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

#### II.1 – Princípio da Subestequiometria Aplicado à Análise por Ativação

As análises subestequiométricas foram introduzidas por Ruzicka e Stary<sup>(30)</sup>, na análise por ativação de elementos traços, para evitar a determinação do rendimento das separações químicas, quando não é possível uma análise puramente instrumental.

Mais recentemente, Suzuki e Kudo<sup>(43)</sup> publicaram uma revisão completa sobre a aplicação da subestequiometria em análise por ativação e, apresentaram o desenvolvimento dessa técnica nos últimos quinze anos.

A fórmula clássica de análise por ativação:

$$\frac{m}{A} = \frac{m_p}{A_p} \quad (II-1)$$

onde:

$m$  = massa do elemento M que se quer determinar na amostra

$A$  = atividade de  $m$

$m_p$  = massa do padrão de M irradiado com a amostra

$A_p$  = atividade de  $m_p$

é válida se a massa  $m$  for separada quantitativamente da amostra. Os termos  $A$  e  $A_p$ , definidos como atividades, são, na realidade, as contagens das radiações emitidas pelo radioisótopo na amostra e padrão, de massas, respectivamente,  $m$  e  $m_p$ , amostras essas contadas com a mesma geometria. Estas contagens mantêm entre si a mesma relação que as próprias atividades e por isso, será usado o termo "atividade" em todas as deduções que se seguirem.

Nas análises de elementos ao nível de traços, é geralmente impossível uma separação química quantitativa. Por esse motivo, usa-se a técnica dos carregadores que consiste em adicionar, à amostra

irradiada, a massa  $m_c$  do elemento M que se quer analisar. A massa  $m_c$  deve ser muito maior que a massa  $m$  existente na amostra para que  $m$  possa ser desprezada nos cálculos.

Depois da separação química, se esta for quantitativa, deve-se recuperar a massa  $m_c$ , mas, se o processo usado na separação do elemento M for muito complexo, haverá perdas e no fim é isolada a massa  $m_r$ , menor que  $m_c$ , que deve ser determinada por qualquer método analítico adequado. Tem-se então, que o rendimento químico da separação é:

$$R = \frac{m_r}{m_c} \cdot 100 \quad (11-2)$$

Pode-se também estabelecer o fator:

$$f = \frac{m_c}{m_r} \quad (11-3)$$

que será usado para corrigir a atividade  $A_c$  de  $m_c$ . A atividade real de  $m$  será então:

$$A = f \cdot A_c \quad (11-4)$$

Introduzindo-se o valor de A obtido em (11-4), na Fórmula (11-1), é possível calcular o valor exato da massa  $m$  de M existente na amostra. Pelo que foi exposto, deduz-se que a determinação do fator f é essencial para a obtenção de resultados analíticos exatos.

O princípio da subestequiometria elimina a necessidade da determinação de f.

Em análise por ativação, o ideal é que amostra e padrão tenham a mesma constituição química, o que nem sempre é possível. O tratamento matemático desenvolvido por Ruzicka e Stary<sup>(30)</sup> prevê o mesmo procedimento químico para amostra e padrão, admitindo-se que ambos tenham a mesma constituição e, por isso, devem ser submetidos ao mesmo processo de separação do elemento M. Nestas condições, massas iguais de carregador são adicionadas à solução amostra e à solução padrão. Numa análise por ativação clássica, essas massas deveriam ser medidas, quanto ao rendimento, no fim da separação química. Aplicando-se a subestequiometria, é possível isolar a mesma massa  $m'$  de M das duas soluções, se existir um reagente de grande seletividade para o elemento em questão. A adição de uma quantidade bem determinada desse reagente, mas insuficiente para reagir com a massa de M presente nas duas soluções, permite isolar massas iguais  $m'$  da solução da amostra e da solução padrão, com a vantagem de se conhecer, a priori, a massa de M isolada. Esta possibilidade simplifica muito a análise, porque, conhecendo-se a massa  $m_p$  do padrão irradiado e as atividades medidas das duas frações isoladas, a fórmula final se torna semelhante à Fórmula (11-1), isto é:

$$\frac{m}{A'} = \frac{m_p}{A'_p} \quad (11-5)$$

onde  $A'$  e  $A'_p$  são respectivamente as atividades das massas  $m'$  isoladas na solução amostra e na solução padrão.

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura que aplicam a subestequiometria utilizam a técnica de extração com solventes. Ruzicka e Stary, por exemplo, aplicaram extração com solventes subestequiométrica para a determinação de prata<sup>(31)</sup>, índio<sup>(41)</sup>, antimônio<sup>(32)</sup>, ferro<sup>(34)</sup>, bismuto<sup>(33)</sup> e

outros elementos. Entretanto, a substequiometria pode ser aplicada a outros tipos de técnicas usadas em separações químicas, tais como troca iônica<sup>(40)</sup> e reações de precipitação<sup>(29)</sup>.

Como no presente trabalho aplica-se a troca iônica, faz-se a seguir uma descrição mais pormenorizada das condições exigidas para a obtenção de resultados exatos e com boa precisão, quando se aplica esta técnica.

## 11.2 – Associação da Substequiometria às Separações por Troca Iônica

A substequiometria associada à troca iônica exige que o elemento M a ser determinado forme um quelato solúvel em água com um composto orgânico adequado. O quelato formado deve ter carga negativa para poder ser separado, num trocador catiônico, do excesso de M existente na solução. Para isolar uma quantidade  $m'$  conhecida das duas soluções, é necessário que a massa de agente quelante usada reaja totalmente com o equivalente de M ( $m'$ ) existente na solução.

As condições mais favoráveis para a formação do quelato decorrem de certas considerações que serão feitas a seguir.

Quando mais que 99,9% do agente quelante  $H_n Z^{(*)}$  reage formando o quelato MZ, é válida a seguinte relação:

$$[MZ] > 0,999 \cdot C_{H_n Z} \quad (11-6)$$

onde  $C_{H_n Z}$  é a concentração inicial do agente quelante. Neste caso, a concentração de equilíbrio do metal M é:

$$[M] = C_M - [MZ] = C_M - C_{H_n Z} \quad (11-7)$$

onde  $C_M$  é a concentração inicial do carregador de M. A concentração de equilíbrio do ânion é calculada pela fórmula:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [H_n Z] = [Z] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[H]^n}{K_n} = 0,001 C_{H_n Z} \quad (11-8)$$

onde

$$K_n = \frac{[H] [H_{n-1} Z]}{[H_n Z]} \text{ e } k_0 = 1$$

Substituindo-se as equações (11-6), (11-7) e (11-8) na expressão:

$$\beta_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M] [Z]}$$

(\*) Adota-se aqui, o símbolo Z para o ânion do agente quelante em vez de Y, normalmente usado, para evitar confusões com o símbolo do íon, elemento estudado neste trabalho.

que define a constante de estabilidade de um quelato metálico, obtém-se:

$$\beta_{MZ} > \frac{C_{H_n Z}}{C_M - C_{H_n Z}} \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{[H]^n}{k_n}}{0,001 \cdot C_{H_n Z}} \quad (11-9)$$

Se  $C_M$  for igual a  $2C_{H_n Z}$ , temos:

$$\frac{C_{H_n Z}}{C_M - C_{H_n Z}} = 1$$

Se o pH da solução for suficientemente alto para dissociar completamente o agente quelante, o termo

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{[H]^n}{k_n}$$

também se torna igual à unidade, porque todos os termos que contém  $[H]$  no numerador são desprezíveis. O único termo significativo é:  $1/k_0 = 1$ . Em análise por ativação, quando se usa subestequiometria, a concentração do carregador é da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  M. A concentração do agente quelante, embora um pouco menor, é também dessa ordem de grandeza. Portanto, as separações subestequiométricas de um metal M serão possíveis somente com agentes quelantes que formem quelatos cuja constante de estabilidade  $\beta_{MZ}$  seja maior que  $10^6$ . Muitos quelatos metálicos com ácido etilendiaminotetracético preenchem esta condição. Os quelatos 1:1 formados com este reagente possuem carga negativa e assim podem ser facilmente separados dos íons metálicos livres por meio de trocadores iônicos, eletroforese, cromatografia em papel, etc.

O uso de trocadores iônicos para reter os íons metálicos é mais frequente. Todavia, deve-se ter em mente que, quando uma solução passa através de uma coluna que contém o trocador iônico, a concentração de metal livre diminui gradualmente. Como consequência, parte do quelato formado pode se decompor pela ação do trocador sobre o metal e os íons metálicos livres passam a ser retidos pelo trocador. Esta observação foi feita por Kyrö<sup>(18)</sup>, mas as condições para as separações subestequiométricas podem ser escolhidas de maneira a tornar desprezível essa possibilidade. Por exemplo, o volume de trocador iônico usado não deve ser excessivo para evitar a possibilidade de uma dissociação do quelato formado. Além disso, a taxa de dissociação de muitos quelatos é tão baixa<sup>(40)</sup> que a massa dos íons metálicos retidos pela resina, resultantes da dissociação do quelato, é desprezível.

### 11.3 – Limitações da Sensibilidade do Método

A sensibilidade das análises subestequiométricas associadas à técnica de ativação com nêutrons é, em geral, da mesma ordem de grandeza das análises por ativação em que se usam métodos convencionais de separação química.

A perda de parte da atividade, como consequência da separação subestequiométrica, é compensada pela simplicidade do método.

A sensibilidade das análises subestequiométricas depende, portanto, dos mesmos fatores que limitam a sensibilidade de uma análise por ativação convencional que são:

- 1) Atividade específica do radioisótopo de M produzido por irradiação da amostra
- 2) Eficiência e radiação de fundo do contador;
- 3) Reações nucleares secundárias que podem ocorrer;
- 4) Limitações físicas e químicas;
- 5) Valor da prova em branco.

Os dois primeiros fatores estão ligados diretamente à sensibilidade de determinação, sendo que o primeiro depende das características nucleares do elemento M a ser determinado e, o segundo, da disponibilidade de um bom equipamento de contagem.

O terceiro fator afeta não só a sensibilidade, mas também a exatidão e precisão dos resultados. Se o radioisótopo M usado na análise for produzido também por reações  $(n,p)$ ,  $(n,\alpha)$ , etc, em elementos presentes na amostra, é preciso conhecer a atividade de  $M^*$  produzida por estas reações e deduzi-la da atividade total. Estas operações podem conduzir a erros graves principalmente quando a concentração de M na amostra é baixa e quando a atividade produzida pelas reações secundárias for de mesma ordem de grandeza, ou maior que a atividade produzida por reação  $(n,\gamma)$  no elemento que se quer determinar. As interferências deste tipo foram estudadas por Koch<sup>(16)</sup> que considerou detalhadamente a sua importância.

As limitações físicas e químicas dependem da própria natureza da amostra, porque num reator nuclear, além dos nêutrons existem os raios gama. Há produção de calor durante a irradiação e, por isso, as amostras devem ser resistentes ao calor e a sua composição química deve ser tal que não haja possibilidade de produção de gases.

Há casos, portanto, em que é impossível a irradiação direta da amostra o que exige uma separação prévia do elemento M. Nestes casos, não muito frequentes, perde-se uma das grandes vantagens da análise por ativação que é a possibilidade de não contaminar a amostra antes da irradiação. Os próprios reagentes usados na separação prévia do elemento M podem contaminar a amostra o que torna necessária a determinação de provas em branco, cujos valores devem ser deduzidos dos resultados. Assim, pode-se chegar a erros da mesma ordem de grandeza daqueles decorrentes de interferências por reações secundárias, já mencionados.

## CAPÍTULO III

### A CROMATOGRAFIA DE EXTRAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DOS LANTANÍDIOS E ÍTRIO

A técnica de cromatografia de extração, também chamada de cromatografia de partição em fase reversa, tem recebido ultimamente uma atenção especial dos pesquisadores. O motivo fundamental do sucesso dessa técnica, em separações químicas de interesse analítico, deve-se ao fato de combinar a seletividade das extrações líquido-líquido com as vantagens oferecidas pelas operações cromatográficas.

A técnica baseia-se na fixação de um composto orgânico líquido, fase estacionária, num suporte adequado. A função desse composto é reter os elementos que devem ser separados pela percolação de uma solução de natureza e concentração convenientes. Esta solução, fase móvel, pode ser um ácido

orgânico, um alcali, um sal ou misturas de reagentes. Como a fase estacionária é solúvel geralmente em solventes orgânicos, estes raramente são usados como eluentes.

O conjunto suporte-fase estacionária-fase móvel, constitui o sistema de extração cromatográfica.

A cromatografia de extração compete favoravelmente com a cromatografia de troca iônica em muitos problemas de separações químicas, em particular no caso de separações radioquímicas, quando se trabalha com massas muito pequenas.

### III.1 – Suporte

O material que constitui o leito da coluna, referido como "suporte", deve ser constituído por partículas de dimensões convenientes para fins cromatográficos e deve atender a algumas exigências especiais que são:

- a) boa retenção do agente extrator ou fase estacionária de tal maneira que esse agente não seja carregado pelas soluções percoladas através da coluna;
- b) As partículas devem ser pequenas e uniformes, porque sua forma e dimensão influem no número de pratos teóricos de uma coluna o que, em última análise, corresponde à eficiência do sistema;
- c) Deve ser quimicamente estável e insolúvel nas duas fases: orgânica e aquosa;
- d) Deve apresentar necessariamente uma "inércia química" em relação aos compostos percolados para evitar os efeitos de "cauda";
- e) Deve ter uma superfície bastante grande para reter a fase estacionária como um filme fino, plano e uniforme.

A escolha de um suporte está frequentemente subordinada à sua disponibilidade e à natureza e concentração da fase estacionária. Há vários tipos de suportes usados em cromatografia de extração: terras diatomáceas, sílica gel, alumina, celulose em pó, etc.

Os suportes usados em cromatografia de extração dividem-se em dois grupos<sup>(2)</sup>. O primeiro deles: consiste de suporte cujas superfícies são cobertas por grupos hidroxilas, com alta energia de superfície (cerca de 80 dinas/centímetro para sílica). Estes suportes são facilmente umedecidos por líquidos fortemente polares, por exemplo, água. Neste grupo estão incluídos: vidros, celulose, sílica gel, alumina e vários tipos de terras diatomáceas também conhecidas como terra sílicea. Estes produtos são usados como suporte em cromatografia de extração, quando a fase estacionária é uma solução aquosa.

As superfícies desses suportes podem ser modificadas pelo tratamento com vários compostos organossiliconizados, como, por exemplo, o dimetildiclorossilano (DMCS) para torná-los hidrofóbicos e capazes de serem umedecidos por diferentes solventes orgânicos.

O segundo grupo de suportes inclui os polímeros orgânicos com baixa energia de superfície, tais como polietileno (33 dinas/centímetro), polifluor cloroetileno (31 dinas/centímetro), etc. Esses produtos são hidrofóbicos mas bem umedecidos por vários solventes orgânicos. São os únicos suportes realmente inertes, porque os que pertencem ao primeiro grupo apresentam maior ou menor interação com os compostos por eles percolados.

Em muitos trabalhos que envolvem separações de lantanídeos<sup>(10,27)</sup>, foi usada a terra sílicea (Kieselguhr) que é uma rocha sedimentar, resultante da decomposição de sílica dos esqueletos de diátomos, algas celulares simples, encontrados em várias partes do mundo.

Esses esqueletos são constituídos basicamente de sílica microamorfa hidratada, contendo algumas impurezas, geralmente óxidos metálicos. Apresentam-se como partículas com perfurações de diâmetro de ordem de um milimicron. Essas perfurações, quando observadas num microscópio eletrônico, apresentam uma estrutura fina constituída de poros muito pequenos.

### III.2 – Fase Estacionária

De acordo com Carral e Ghersini<sup>(3)</sup>, há 4 tipos fundamentais de agentes extratores usados como fase estacionária, que são:

- a) Extratores básicos;
- b) Extratores ácidos;
- c) Extratores neutros (organo-fosforoso);
- d) Extratores formados por mistura de reagentes.

A escolha da fase estacionária depende de suas características e da natureza dos elementos ou compostos químicos que devem ser separados.

Encontram-se na literatura trabalhos sobre separação de lanatnídios em que são usados, como agente extrator, o tributilfosfato (TBP)<sup>(36,9,36)</sup>, o ácido di-(2 etilhexil) fosfórico (HDEHP)<sup>(37,4,24)</sup> e, ultimamente, o ácido 2 etilhexil fenil fosfônico HEH $\phi$ P<sup>(10)</sup>.

No presente trabalho, usou-se, inicialmente o TBP como agente extrator com a idéia de melhorar a separação do ítrio, uma vez que a tentativa de separação por extração líquido-líquido com esse extrator, recomendada por Kleinberg<sup>(13)</sup>, não havia dado os resultados esperados. Fizeram-se poucas tentativas com TBP absorvido em terra sílica, porque, segundo Sochacka e Siakierski<sup>(37)</sup>, o uso do TBP, como fase estacionária, apresenta dois fatores desfavoráveis:

- a) Concentração de ácido nítrico muito alta;
- b) Fator de separação relativamente pobre.

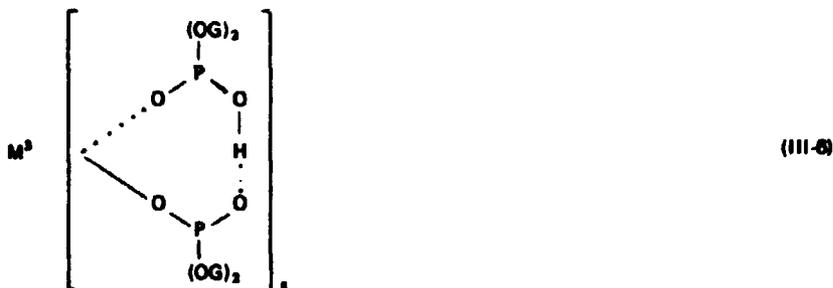
Entre os três agentes extratores mencionados acima, aquele que oferece um fator de separação mais elevado é o HEH $\phi$ P. O valor médio do fator de separação entre dois elementos adjacentes do grupo dos lanatnídios é:

Para HEH $\phi$ P	2,90 <sup>(17)</sup>
Para HDEHP	2,50 <sup>(17)</sup>
Para TBP	2,00 <sup>(8)</sup>

Por esses valores pode-se concluir que o HEH $\phi$ P seria o mais adequado, mas não foi possível o seu uso por falta do produto no nosso mercado. Depois das primeiras tentativas com TBP, passou-se a usar HDEHP como agente extrator.

O HDEHP é um extrator ácido, cuja fórmula estrutural é:





O mecanismo é essencialmente uma troca catiônica, entre o átomo de H deslocável do agente extrator e o íon metálico da fase aquosa. Na maioria dos processos de extração em sistemas ester-dialquili diméricos (HDEHP), as reações de troca são somente monoionizadas, isto é, um dos átomos de H permanece inalterado.

O número total de moléculas de agente extrator envolvido na formação do complexo metálico na fase orgânica depende, nem sempre de modo previsível, da carga e número de coordenação do íon metálico. Isso é válido sob condições de baixa concentração na fase orgânica, pois, em condições diferentes, é a carga do íon metálico que determina o número de moléculas do agente extrator no complexo da fase orgânica<sup>(18)</sup>.

Tanto o HDEHP como HEHfP são agentes extratores mais eficientes para os lantanídeos pesados (Gd e Lu) do que para os leves (La e Gd), e o írio se comporta de modo semelhante ao érbio e ao holmio, segundo o trabalho de Qureshi<sup>(28)</sup>.

### III.3 — Fase Móvel

A escolha do eluente, do mesmo modo que para a fase estacionária, depende do problema a ser resolvido.

O agente eluente mais indicado no caso dos lantanídeos pesados é o  $\text{HNO}_3$ <sup>(37)</sup>. A concentração ideal depende do elemento que se deseja isolar. Sochacka e Siekierski<sup>(37)</sup> observaram que o HCl não deve ser usado nesse sistema, onde HDEHP é a fase estacionária, por causa do alargamento dos picos de eluição. Esse fato, segundo Fidelis e Siekierski<sup>(10)</sup>, não acontece quando se use HEHfP como agente extrator.

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descrevem-se as duas técnicas desenvolvidas para a determinação do írio, por análise por ativação. A seguir faz-se também uma apreciação sobre a sensibilidade do método e apresenta-se um estudo sobre a precisão e a exatidão que se pode esperar de resultados analíticos para írio, quando se aplica a subestequiometria à análise por ativação.

O ítrio e lantanídeos usados na realização deste trabalho eram espectroscopicamente puros e todos os demais reagentes, de uso comum em laboratórios, eram de grau analítico.

Os reagentes de caráter mais específico serão descritos na primeira ou segunda parte deste capítulo, conforme sua utilização.

A água usada na preparação das soluções ou em qualquer outro tipo de operação foi sempre água desionizada.

#### IV.1 – Estudo da Técnica de Subestequiometria, Aplicada à Determinação de Ítrio

A técnica usada, conforme já mencionado em capítulos anteriores, baseia-se na formação do complexo de ítrio com ácido etilenodiaminotetraacético, (EDTA-Y)<sup>-</sup>, pela adição de uma quantidade conhecida de EDTA à solução de ítrio, insuficiente porém, para complexar todo o metal. A separação dos íons Y<sup>3+</sup> dos íons (EDTA-Y)<sup>-</sup> foi feita por troca iônica.

##### IV.1.1 -- Reagentes e Soluções

###### a) Resina Amberlite CG-120 (Na) – tipo II – 20 mesh

Cerca de 25 mililitros de resina foram colocados numa coluna de vidro de 1,2 centímetros de diâmetro por 30 centímetros de altura. Percolaram-se 100 mililitros de ácido clorídrico 2N e água suficiente para eliminar o excesso de ácido. A seguir, percolou-se uma solução de cloreto de amônio a 20% até que todos os íons H<sup>+</sup> da resina fossem substituídos por íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, isto é, até que o pH do efluente fosse o mesmo da solução influente. Percolaram-se 100 mililitros de água pela coluna e assim a resina estava pronta para uso posterior em todas as provas.

###### b) Sal Sódico de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA-Na<sub>2</sub>)

Preparou-se uma solução (solução A), com concentração de 4,194 miligramas deste sal por mililitro. Essa concentração é tal que um mililitro exige um miligrama de ítrio para formar estequiometricamente o complexo (EDTA-Y)<sup>-</sup>.

Preparou-se uma segunda solução (solução B), com este mesmo reagente, com concentração de aproximadamente 10 miligramas por mililitro para ser usada em operações que não exigissem concentração muito bem determinada.

###### c) Óxido de ítrio

Preparou-se uma solução por dissolução do óxido em ácido nítrico 1:1, a quente, evaporou-se a solução à secar e retomou-se o resíduo em água. A solução foi levada a um volume tal para que sua concentração fosse exatamente de 10 miligramas por mililitro.

###### d) Traçador de <sup>90</sup>Y

Foi preparado, por irradiação de 2 miligramas de óxido de ítrio em fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>s, durante 8 horas. O óxido de ítrio, depois de irradiado, foi dissolvido em ácido nítrico 1:1, a quente, e a solução foi levada quase à secar para eliminar o excesso de acidez. O resíduo foi dissolvido em água e levado a um volume de 10 mililitros. Desta solução tomavam-se alíquotas de 10 a 50 microlitros, conforme a atividade específica do traçador no momento de ser usado.

#### a) Cloreto férrico

Preparou-se uma solução de cloreto férrico por dissolução do sal em água e gotas de ácido clorídrico para se obter uma solução límpida. A concentração dessa solução era de 20 miligramas de ferro por mililitro.

#### IV.1.2 – Contagens

Para as contagens dos precipitados que contêm  $^{90}\text{Y}$  utilizou-se um contador Geiger-Müller, da "Nuclear Clicago", Modelo D-33, porque o  $^{90}\text{Y}$  emite partículas  $\beta$  com energia máxima de 2,27 MeV, enquanto que a radiação  $\gamma$  emitida por este radioisótopo, é pouco intensa. Deve-se observar que, embora o fator geometria seja de grande importância em qualquer tipo de contagens, no caso de emissores de partículas  $\beta$ , a geometria deve levar em conta também a espessura do precipitado para evitar perdas por autoabsorção. Por isso, na preparação dos padrões e solução teste, deve-se utilizar a mesma massa de írio e os precipitados devem ser filtrados em filtros tipo chaminé, com o mesmo diâmetro para que as pastilhas obtidas sejam iguais, em área, forma e espessura.

#### IV.1.3 – Preparação das Soluções Teste

Colocou-se um mililitro da solução de írio (10 miligramas em copos de 50 mililitros e adicionou-se um volume conveniente da solução de  $^{90}\text{Y}$ . Evaporou-se à secura e, ao resíduo, adicionaram-se volumes crescentes da solução A de complexante. Foram preparadas 7 soluções deste tipo, a primeira com 2 mililitros de solução A e as seguintes com 2 mililitros a mais que a anterior, de tal maneira que a sexta e sétima tinham, respectivamente, 12 e 14 mililitros da solução complexante, isto é, tinham excesso de EDTA em relação ao írio presente.

Adicionou-se água a todos os copos para que todos tivessem um volume total de 15 mililitros. O pH das soluções foi acertado para 5,8 por adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1N, gota a gota. Verificou-se que, acima deste pH, começava a precipitar o hidróxido de írio, nas soluções em que havia íons  $\text{Y}^{3+}$  livres.

#### IV.1.4 – Técnica Operacional

Para a separação dos íons  $\text{Y}^{3+}$  usou-se a técnica de troca iônica. A resina catiônica, preparada conforme descrito no item IV.1.1., foi colocada em colunas de vidro de 5 milímetros de diâmetro e 6 centímetros de altura. Percolaram-se as soluções-teste por estas colunas com uma vazão de aproximadamente 0,5 mililitros por minuto. A resina de cada coluna foi depois lavada com 15 mililitros de água. Desta forma, tinham-se o complexo  $(\text{EDTA}\text{-Y})^-$  no efluente e os íons  $\text{Y}^{3+}$  retidos pela resina.

#### a) Tratamento do efluente

Aos efluentes das 7 provas realizadas, adicionou-se um mililitro da solução de cloreto férrico para haver deslocamento do írio pelo ferro no complexo. Isto é possível, porque a constante de estabilidade do complexo  $(\text{EDTA}\text{-Fe})^-$  é bem maior que a do complexo  $(\text{EDTA}\text{-Y})^-$  (47).

$$\log K_{(\text{EDTA}\text{-Fe})^-} = 25,1$$

$$\log K_{(\text{EDTA}\text{-Y})^-} = 18,09$$

Em cada solução, adicionou-se um volume de solução de ítrio necessário para se ter um total de 20 miligramas de ítrio. Por exemplo, na primeira solução-teste, onde se tinha 2 mililitros de solução complexante, esperava-se ter 2 miligramas de ítrio no efluente. Neste caso, adicionaram-se 18 miligramas de ítrio; na segunda solução, adicionaram-se 16 miligramas de ítrio e assim por diante até a quarta solução e, nas três últimas soluções-teste, foram colocados 10 miligramas de ítrio em cada uma.

Adicionou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1N, gota a gota, a todas as soluções até iniciar um turvamento provocado pela precipitação de hidróxido férrico e hidróxido de ítrio. A seguir, as soluções foram aciduladas com HCl até se ter uma concentração 0,1N deste ácido. As soluções foram aquecidas à ebulição e então adicionaram-se 20 mililitros de solução saturada de ácido oxálico.

Os precipitados de oxalato de ítrio foram deixados em processo de decantação durante um período de pelo menos duas horas, depois foram filtrados e lavados com solução de ácido oxálico a 1%. Em seguida, montaram-se as pastilhas para contagem da atividade do  $^{90}\text{Y}$ . Todas as provas foram realizadas em duplicata.

#### b) Tratamento da resina

A resina depois de utilizada foi armazenada e, uma vez terminadas todas as provas, foi transferida para a coluna de 12 milímetros de diâmetro. Percolaram-se 30 mililitros de solução complexante (solução B) para eluir o ítrio retido. A seguir a resina foi lavada com água e recondicionada na forma  $\text{R}-\text{NH}_4$  por percolação de solução de cloreto de amônio.

#### c) Preparação dos padrões

Prepararam-se 2 padrões a partir de soluções contendo 20 miligramas de ítrio e a mesma atividade de  $^{90}\text{Y}$  usada nas provas. Precipitou-se o oxalato de ítrio, segundo a técnica já descrita. Prepararam-se pastilhas para contagens idênticas àsquelas obtidas para as soluções-teste.

#### d) Resultados

Os resultados foram calculados comparando as atividades dos precipitados obtidos a partir das soluções-testes com o valor médio da atividade dos padrões. Obtiveram-se os resultados da Tabela IV.1, onde se apresenta o valor esperado (teórico), os valores experimentais obtidos nas provas paralelas e a média desses valores. Com esses valores foi construído o gráfico da Figura 4.1.

### IV.2 – Separação do ítrio do Grupo dos Lantanídeos

Na separação do ítrio desse grupo de elementos, usou-se a técnica da cromatografia de extração com ácido di-(2 etilhexil) fosfórico (HDEHP) como fase estacionária, terra silícea como suporte e  $\text{HNO}_3$  de várias concentrações como fase móvel.

De acordo com o trabalho desenvolvido por Qureshi<sup>(28)</sup>, sobre a extração do ítrio e dos lantanídeos com HDEHP, o valor da constante de distribuição desses elementos diminui com a concentração de  $\text{HNO}_3$  até 7,0N. Verifica-se também que o valor dessa constante, em igualdade de condições, é maior para os lantanídeos pesados, decrescendo até o lantânio. Nessa sequência, a posição do ítrio localiza-se entre o holmio e o érbio.

Numa cromatografia, os elementos interferentes são os que têm comportamento mais semelhante, por esse motivo só foram usados traçadores dos elementos, cuja separação do ítrio é mais difícil.

Tabela IV.1

Comportamento do Ítrio na Separação de Quantidades Subestequiométricas por Meio de EDTA e Resina Catiônica na Forma R-NH<sub>4</sub>

Teste nº	Complexante adicionado (ml)	Y no efluente			
		Teórico (%)	experimental (%)		
			1ª série	2ª série	média
1	2	20	20,7	19,8	20,2
2	4	40	41,9	40,1	41,0
3	6	60	59,8	60,6	60,2
4	8	80	80,3	79,8	80,0
5	10	100	100,2	100,0	100,1
6	12	100	100,1	100,1	100,1
7	14	100	100,0	100,1	100,0

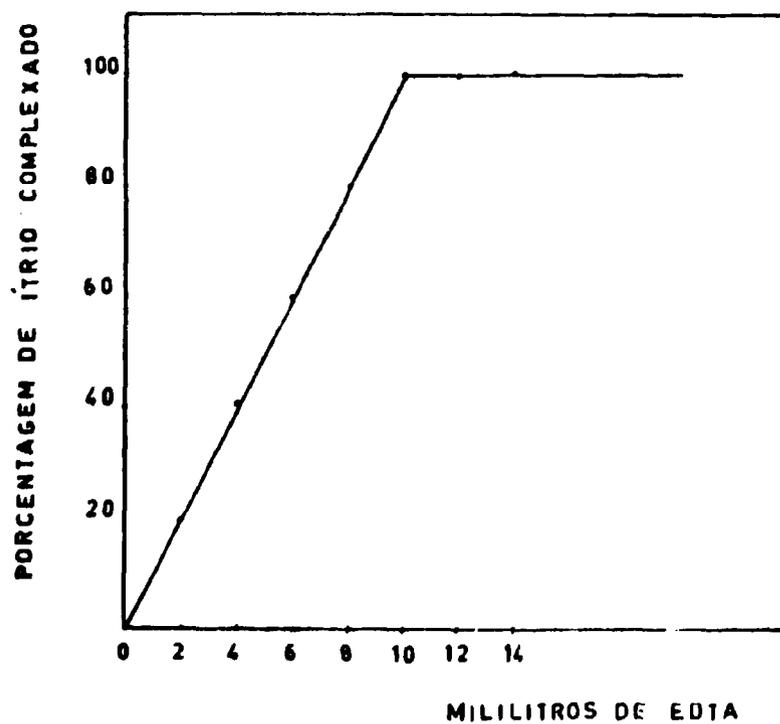


Figura 4.1 - Gráfico do Comportamento do Ítrio na Separação de Quantidades subestequiométricas por meio de EDTA e Resina Catiônica na Forma R-NH<sub>4</sub>

#### IV.2.1 – Reagentes e Soluções

- a) Traçadores de trítio, térbio, holmio e túlio.

Foram preparados usando-se a mesma técnica já descrita em IV.1.1, ítem d, para a preparação de traçador de trítio.

- b) Terra sílfcea (Kieselguhr) silanizada, Merck, com granulometria entre 0,2 e 0,3 milímetros.
- c) Ácido di-(2 etilhexil) fosfórico.
- d) Óxido de trítio – Foi usada a mesma solução preparada conforme descrito em IV.1.1., ítem c.
- e) Óxidos de térbio, holmio e túlio – Foram preparadas as respectivas soluções de nitratos do mesmo modo que para o óxido de trítio, sem necessidade de concentração tão exata.
- f) Ácido nítrico pré-equilibrado com HDEHP. O  $\text{HNO}_3$  de diluição conveniente era previamente agitado com um pequeno volume (cerca de 5 mililitros) de HDEHP. Deixava-se decantar as fases e, a seguir, o  $\text{HNO}_3$  era centrifugado para eliminar completamente o excesso de HDEHP.

#### IV.2.2 – Equipamento Utilizado

a) Um detector de raios gama, monocanal da “Nuclear Chicago”, modelo 8775, acoplado a um cristal de  $\text{NaI(Tl)}$  com 5,1 X 4,4 centímetros, tipo poço. Este equipamento foi usado para medir a atividade total das frações eluídas no processo cromatográfico.

b) Um espectrômetro de raios gama de 400 canais, Modelo TMC-402, acoplado a um cristal de  $\text{NaI(Tl)}$  com 7,5 X 7,5 centímetros, tipo poço. O multianalisador foi usado, quando se queria verificar a pureza das frações eluídas ou para estabelecer a proporção dos elementos presentes nestas frações.

c) Aparelho coletor de amostras “Fractomat” da “Buchler Instruments”, usado para coletar automaticamente, em tempos pré-fixados, as frações que eluíam das colunas.

#### IV.2.3 – Desenvolvimento do Método

Usaram-se colunas de vidro com 3 e 4 milímetros de diâmetro e 10 a 40 centímetros de altura. As colunas terminavam por um pequeno orifício que se fechava com algodão para impedir a perda de terra sílfcea. Embora o comprimento máximo das colunas tenha sido de 40 centímetros, chegou-se a trabalhar com colunas de 60 centímetros por superposição de colunas de 20 e 40 centímetros. Foi adotada esta técnica, porque a preparação de colunas demasiadamente longas e finas é muito trabalhosa e muitas vezes imperfeita.

- a) Preparação do suporte

Usou-se terra sílfcea silanizada (tratada com dimetildiclorosilano), já preparada especialmente para fins cromatográficos. A finalidade do tratamento da terra sílfcea com dimetildiclorosilano é tornar mínima a interação dos compostos percolados através da coluna com o suporte.

A terra sílfcea apresenta uma alta resistência à irradiação e uma grande estabilidade química, o que a torna adequada para a separação de radioisótopos em soluções fortemente ácidas.

No presente trabalho, como não se dispunha de terra sílfcea com granulometria menor, foi necessário moer o material. A moagem foi feita manualmente em almofariz de ágata e a terra sílfcea foi classificada por meio de peneiras de cobre. Utilizou-se para suporte a fração com granulometria de 0,074 a 0,105 milímetros (150 a 200 mesh ASTM).

Embora a moagem da terra sílfcea não seja uma técnica recomendável, porque pode prejudicar o efeito da silanização, foi a única maneira encontrada para contornar o problema da falta de material com granulometria adequada.

#### b) Preparação da Fase Estacionária

Como fase estacionária foi usado o HDEHP, um dos complexantes mais eficientes para a separação dos lantanídeos. Usou-se a proporção de 1:2,5, em massa, entre o HDEHP e terra sílfcea para se obter um bom rendimento na separação dos elementos. O HDEHP usado era de grau analítico, mas, para evitar erros decorrentes de uma possível decomposição que possa ter ocorrido durante anos de estocagem, foi purificado segundo a técnica indicada por Peppard<sup>(24)</sup>. De acordo com essa técnica, agitaram-se 50 mililitros de HDEHP com 15 mililitros de HCl 6N a aproximadamente 60°C durante 16 horas para destruir os piroésteres por hidrólise. A seguir, fizeram-se várias extrações com água para remover o HCl. Adicionaram-se depois 40 mililitros de éter dietílico e 40 mililitros de etilenoglicol num funil de separação de 250 mililitros. Agitou-se a mistura durante 5 minutos e separou-se a fase HDEHP-éter. Repetiu-se esse procedimento por 5 vezes e desprezou-se a fase etilenoglicol. Em seguida, a fase HDEHP-éter foi agitada com 5 porções de cerca de 10 mililitros de água para remover traços de etilenoglicol. Depois de separada, agitou-se a fase HDEHP-éter com carvão ativo e filtrou-se. O éter foi eliminado por aquecimento em banho-maria a 50°C. Observou-se que o HDEHP, depois de purificado, perdeu a cor amarela inicial.

#### c) Impregnação da terra sílfcea com HDEHP

O HDEHP foi dissolvido em cerca de 6 vezes o seu volume de hexano. A solução foi adicionada à terra sílfcea contida num copo e, mantendo-se uma agitação constante, o hexano foi evaporado à temperatura ambiente. Para completar a eliminação do solvente, manteve-se a mistura em dessecador com vácuo durante 2 horas, no mínimo. A terra sílfcea impregnada com HDEHP era depois estocada para uso.

#### d) Preparação das colunas

A terra sílfcea foi introduzida nas colunas com HNO<sub>3</sub> de mesma concentração que seria posteriormente usada na eluição. Como a terra sílfcea era muito fina, sua sedimentação era demorada e irregular e o escoamento do líquido era muito lento. Para acelerar a sedimentação da terra sílfcea usou-se uma bagueta de vidro com a qual se comprimia o material de maneira uniforme. Alternadamente usava-se ar comprimido para tornar mais rápido o escoamento do líquido.

Para preparar uma coluna de 40 centímetros de altura eram necessárias cerca de 5 horas.

#### e) Preparação da solução amostra

Colocavam-se exatamente 10 miligramas de Ítrio (um mililitro da solução preparada conforme descrito em IV.1.1.) e um miligrama de cada um dos lantanídeos, térbio e holmio, num copo de 5 mililitros. Acrescentavam-se os traçadores de <sup>90</sup>Y, <sup>160</sup>Tb, <sup>166</sup>Ho e <sup>170</sup>Tm. As atividades dos traçadores adicionados correspondiam a uma contagem total de 2 a 3 X 10<sup>5</sup> impulsos por minuto para cada traçador, obtida no detector de raios gama monocanal. Evaporava-se a solução à secura e retomava-se o resíduo com 3 frações de 100 microlitros cada uma do mesmo ácido que seria usado como eluente. Depois de adicionada a primeira fração de 100 microlitros, procurava-se dissolver o resíduo nesse pequeno volume e transferia-se a solução para o topo da coluna. Repetia-se o mesmo procedimento mais duas vezes para garantir que a maior parte da amostra fôsse transferida para a coluna. Verificou-se, por

contagem do resíduo que permaneceu no copo, que a perda de material era de 2 a 5%. A solução introduzida na coluna era forçada com ar comprimido até ficar ao nível do suporte. Nesse ponto fechava-se a parte inferior da coluna com um tubo de latex e pinça de Mohr.

#### f) Experimentos preliminares

Nas primeiras provas feitas usaram-se colunas de 10 centímetros de comprimento e 3 milímetros de diâmetro, conforme indicado por Sochacka e Siekierski<sup>(37)</sup>, para a separação de traços de tório de macroquantidades (20 miligramas) de úrbio. Nessas provas usou-se somente traçador de tório e 10 miligramas de írio e adotou-se a mesma vazão indicada pelos autores, isto é, 0,075 mililitros por centímetro quadrado por minuto. A concentração do  $\text{HNO}_3$  usado como eluente foi 1,35 N, isto é, a mesma usada pelos autores na separação de tório de úrbio.

As frações do efuente eram recolhidas de 10 em 10 minutos em tubos de polietileno e eram levadas a um contador monocanal para acompanhar a eluição do tório. Verificou-se que a curva da eluição do tório era muito larga, contrariamente ao esperado e que o írio era eluído ao mesmo tempo que o tório. A presença de írio era constatada por precipitação do hidróxido de írio com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Chegou-se a supor que o comportamento da coluna estaria sendo prejudicado pela moagem da terra sílica. Como não se dispunha de outro material como suporte, era necessária encontrar as melhores condições com a terra sílica moída.

Em vista das circunstâncias, passou-se a aumentar gradativamente o comprimento das colunas e a concentração do eluente. As colunas de 20 centímetros de comprimento ou mais, passaram a ter 4 milímetros de diâmetro por causa da dificuldade de se obter boa uniformidade do suporte ao longo da coluna.

#### IV.2.4 – Método adotado

Passa-se a descrever, a seguir, as melhores condições obtidas para a separação do írio:

**Coluna:** Foram usadas colunas de 55 centímetros de comprimento, constituídas de uma coluna de 40 centímetros e imediatamente acima desta, outra coluna de 20 centímetros contendo o suporte com a fase estacionária até uma altura de 15 centímetros.

**Solução amostra:** A mesma descrita em IV.2.3., item e.

**Eluente:** Os melhores resultados foram obtidos com  $\text{HNO}_3$  de concentração entre 4,5 e 5,0 N.

**Vazão:** Adotou-se uma vazão de 2 gotas cada 3 minutos o que corresponde a cerca de 2,8 mililitros por hora ou, 0,058 mililitros por centímetro quadrado por minuto. Para se obter esta vazão, o recipiente que continha o eluente devia ser colocado a uma altura de um metro acima da coluna cromatográfica à qual era ligado por meio de um tubo de polietileno.

**Efluente:** Coletaram-se frações cada 3 minutos, isto é, cada fração continha duas gotas. A atividade das frações era medida no detector de raios gama monocanal para construir o gráfico de atividade eluída contra o número da fração ou número de gotas.

**Contagens:** Além da contagem das frações no contador monocanal, a atividade das frações também era medida num multianalisador para estabelecer a composição das frações eluídas. Para isso foi preciso estabelecer uma técnica baseada na relação entre as áreas de dois picos de um mesmo radioisótopo ou na relação entre a área de um pico e a contagem total. Para tornar mais clara, a determinação da composição das frações, é preciso considerar os dois casos que se apresentaram:

#### a) Misturas de $^{160}\text{Tb}$ e $^{166}\text{Ho}$

O  $^{160}\text{Tb}$  apresenta um espectro de raios gama com vários fotopicos, entre os quais um em 87 keV e outro, em 299 keV conforme a Figura 4.2. O  $^{166}\text{Ho}$  apresenta também vários fotopicos no espectro de raios gama, mas só um deles com intensidade suficientemente alta (Figura 4.3) para ser bem definido em contagens relativamente curtas, geralmente de 10 minutos. Num analisador de 400 canais acoplado a um detector de NaI(Tl), os fotopicos de 87 keV do  $^{160}\text{Tb}$  e o de 80 keV do  $^{166}\text{Ho}$  se sobrepõem, por isso um simples exame do espectro não permite estabelecer se numa fração só existe  $^{160}\text{Tb}$ . Por exemplo, na Figura 4.4, tem-se uma mistura dos 2 radioisótopos em questão, com predominância de  $^{160}\text{Tb}$ .

Num padrão puro de um radioisótopo qualquer, a relação entre as alturas ou entre as áreas dos fotopicos é constante, desde que se use a mesma geometria e o mesmo equipamento de contagem. Fêz-se então uma medida de um padrão de  $^{160}\text{Tb}$  e estabeleceu-se a relação  $K_1$  entre as áreas dos fotopicos em 87 keV e 299 keV. Todas as frações em que essa relação era superior a  $K_1$ , continham misturas dos dois radioisótopos. A quantidade de térbio existente na fração podia ser calculada comparando-se a área do fotopico em 299 keV com a área desse mesmo fotopico obtida de um padrão com massa e atividade conhecida. Aplicando-se o fator  $K_1$  à área do pico em 299 keV, podia-se calcular a área do pico em 87 keV correspondente ao  $^{160}\text{Tb}$ . A diferença entre a área total do fotopico em 87 keV e a área calculada devia corresponder à contribuição do  $^{166}\text{Ho}$ . Naturalmente, este método está sujeito a erros, principalmente quando as diferenças são números pequenos, mas serviu como orientação e permitiu identificar as frações puras.

#### b) Misturas de $^{166}\text{Ho}$ e $^{90}\text{Y}$

O  $^{90}\text{Y}$ , num espectrômetro de raios gama multicanal, não apresenta nenhum fotopico em prazos curtos de contagem, mas, num detector monocanal, acusa uma atividade razoável em virtude do efeito da radiação de freimanto produzida pelas partículas beta.

De um modo geral, o simples exame do espectro de raios gama permitia verificar se a fração continha  $^{166}\text{Ho}$ , por causa da presença do seu fotopico característico. Entretanto, para poder estabelecer a proporção  $^{90}\text{Y}$  e  $^{166}\text{Ho}$  nas misturas, era preciso relacionar a contagem total do  $^{166}\text{Ho}$  com a área do fotopico característico desse radioisótopo. Chamando-se  $K_2$  essa relação obtida para um padrão de  $^{166}\text{Ho}$ , todas as frações que apresentavam uma relação entre a contagem total e a área do fotopico superior a  $K_2$  eram misturas desses dois radioisótopos.

A massa ou atividade do holmio podia ser calculada relacionando-se a área do fotopico em 80 keV da fração com a de um padrão. Por meio do fator  $K_2$  calculava-se a atividade total correspondente ao  $^{166}\text{Ho}$ . Deduzindo-se este valor da atividade total da fração, podia-se calcular a atividade correspondente ao  $^{90}\text{Y}$  e compará-la com a de um padrão deste radioisótopo.

Esta técnica foi adotada na construção dos gráficos apresentados nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 onde se obtiveram frações puras de ítrio, principalmente na Figura 4.7, obtida por eluição dos lantanídeos e ítrio com  $\text{HNO}_3$  N.

### IV.3 – Estudo de Sensibilidade do Método

A sensibilidade do método foi calculada tomando-se como base a atividade do  $^{90}\text{Y}$  obtida por irradiação de óxido de ítrio. Verificou-se que, numa irradiação durante 8 horas em fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons/s.cm<sup>2</sup>, a atividade por micrograma de ítrio é de 5500 contagens por minuto, na posição mais próxima do Geiger.

A análise de uma amostra, incluindo a separação do grupo dos lantanídeos, a separação do ítrio dos lantanídeos e a análise subestequiométrica deve exigir cerca de 3 dias, o que corresponde

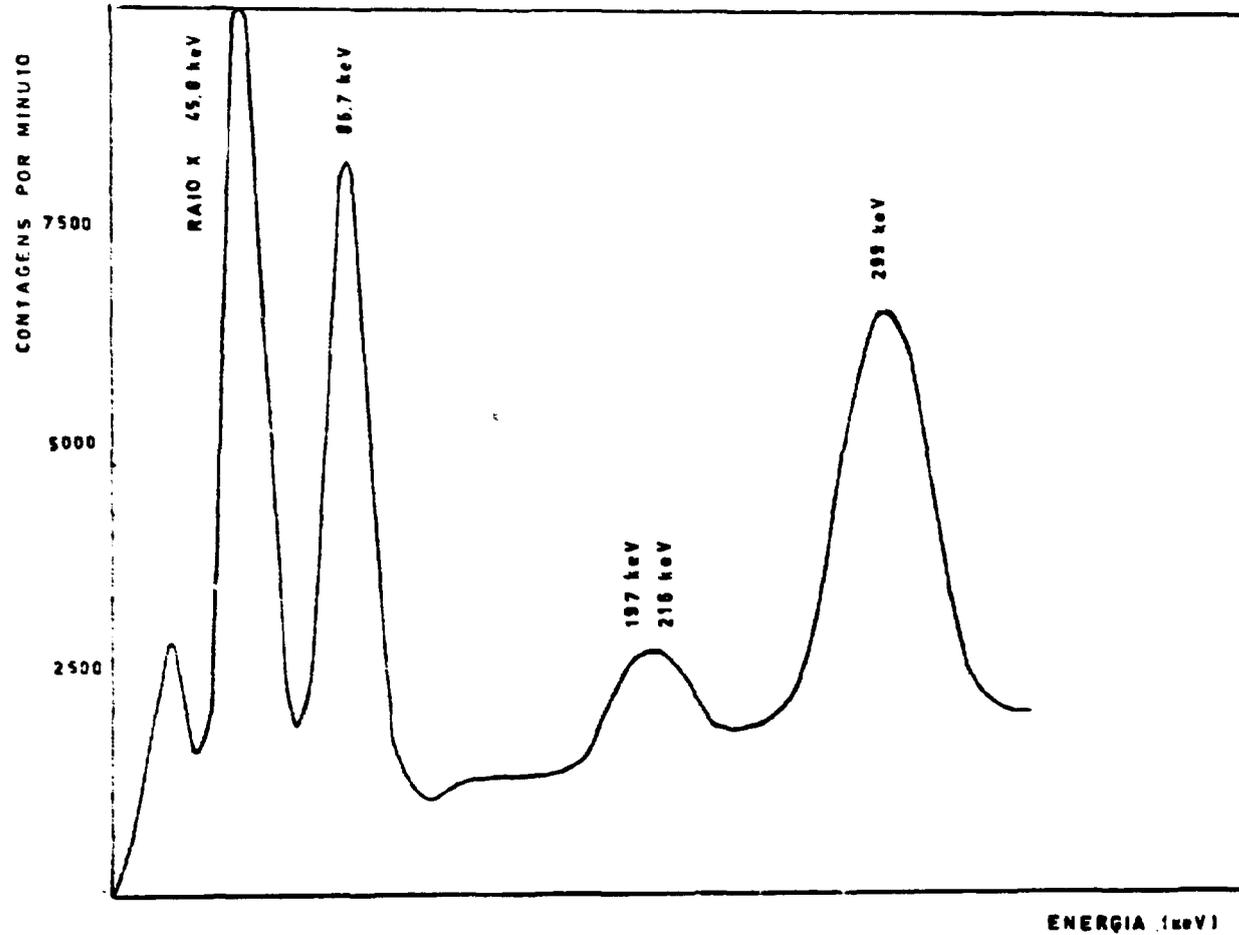


Figura 4.2 - Espectro de Raios Gama do  $^{160}\text{Tb}$

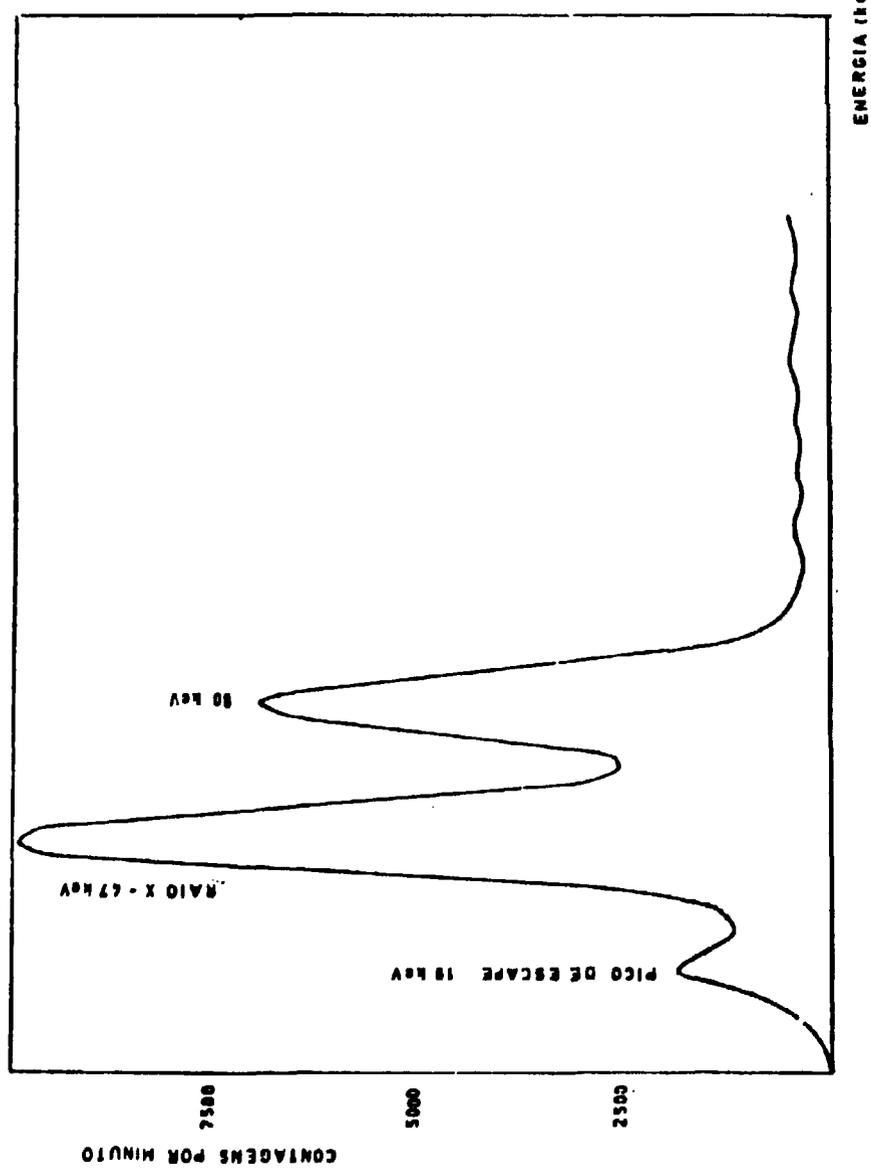


Figura 4.3 - Espectro de Raios Gama do  $^{166}\text{Ho}$

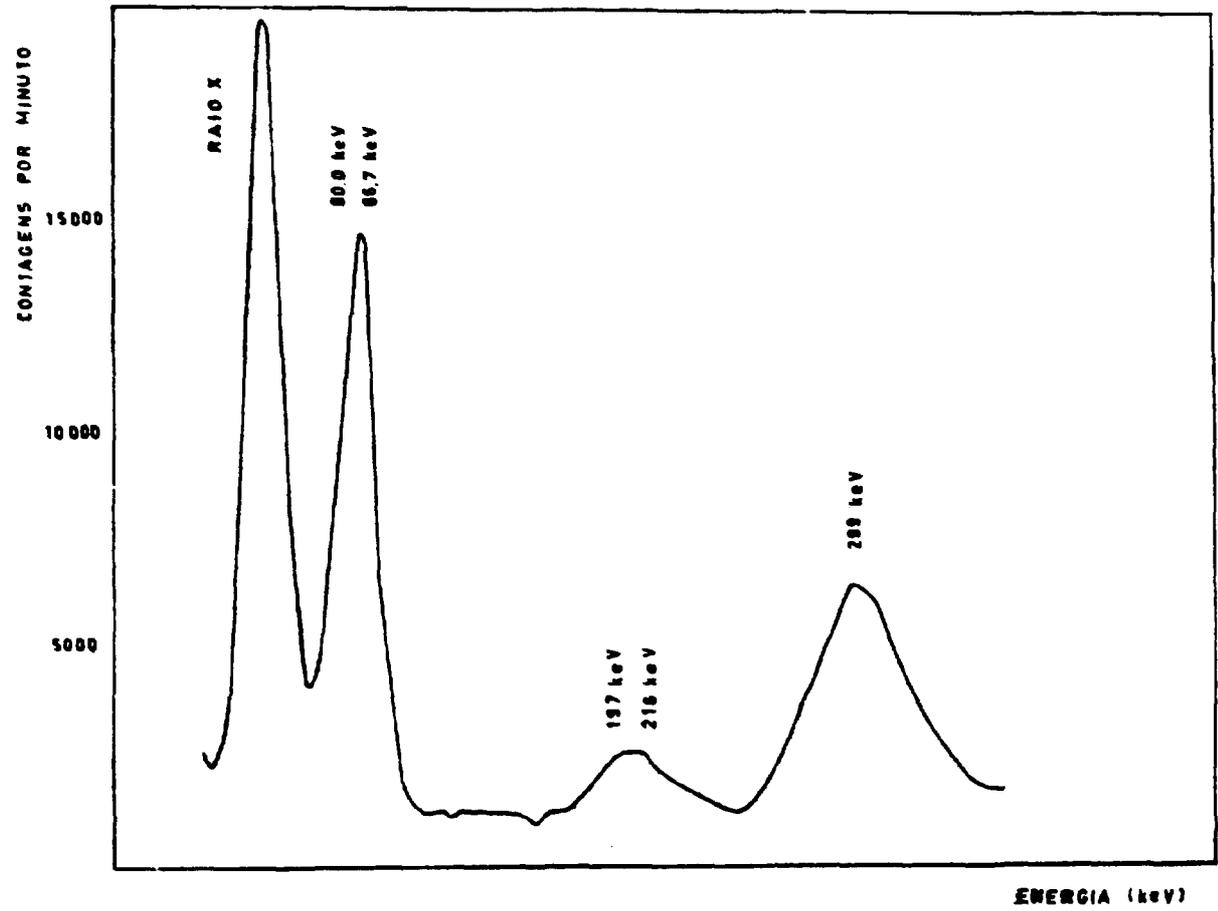


Figura 4.4 - Espectro de Raios Gama de uma Mistura dos Radioisótopos  $^{160}\text{Tb}$  e  $^{166}\text{Ho}$ , com Predominância de  $^{160}\text{Tb}$

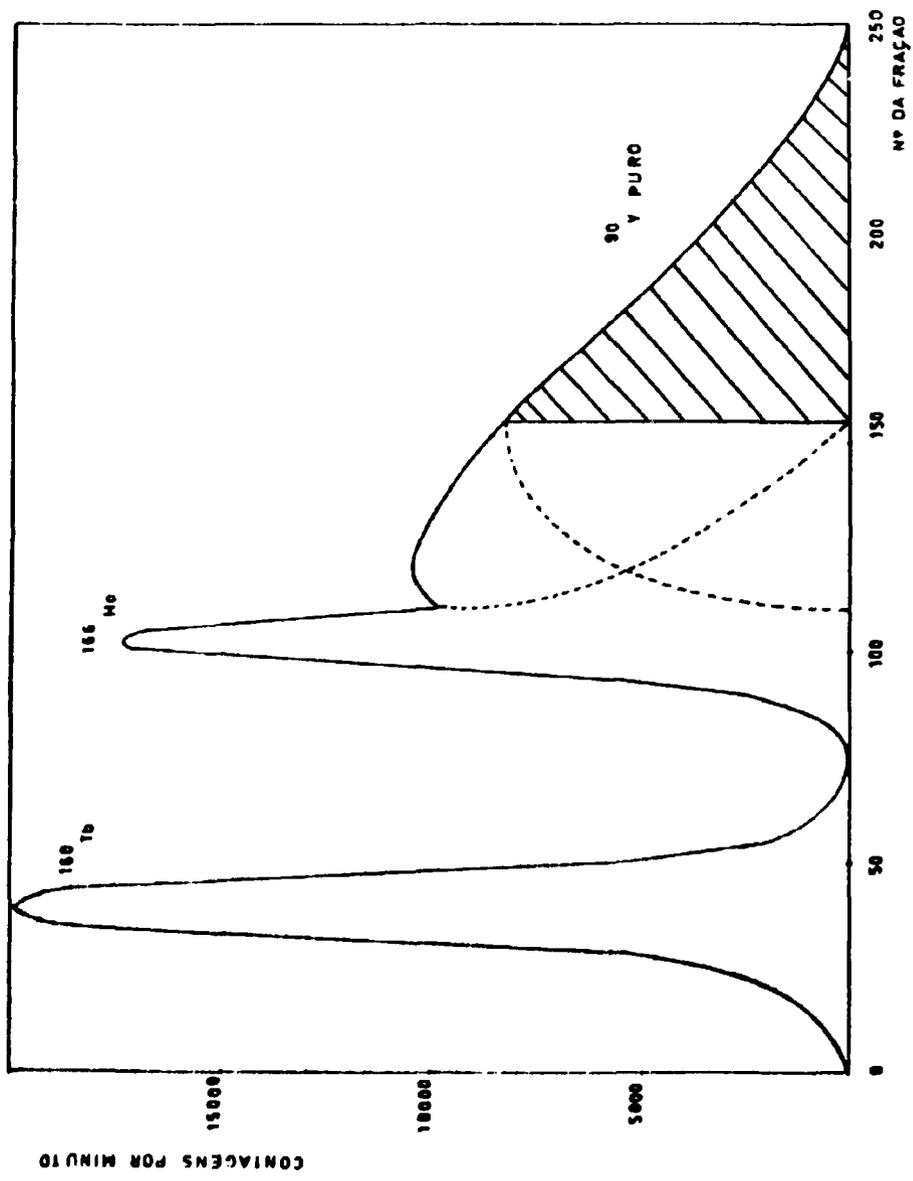


Figura 4.5 - Curvas de Eluição dos Elementos Tb, Ho e Y, com HNO<sub>3</sub> 4.5 N

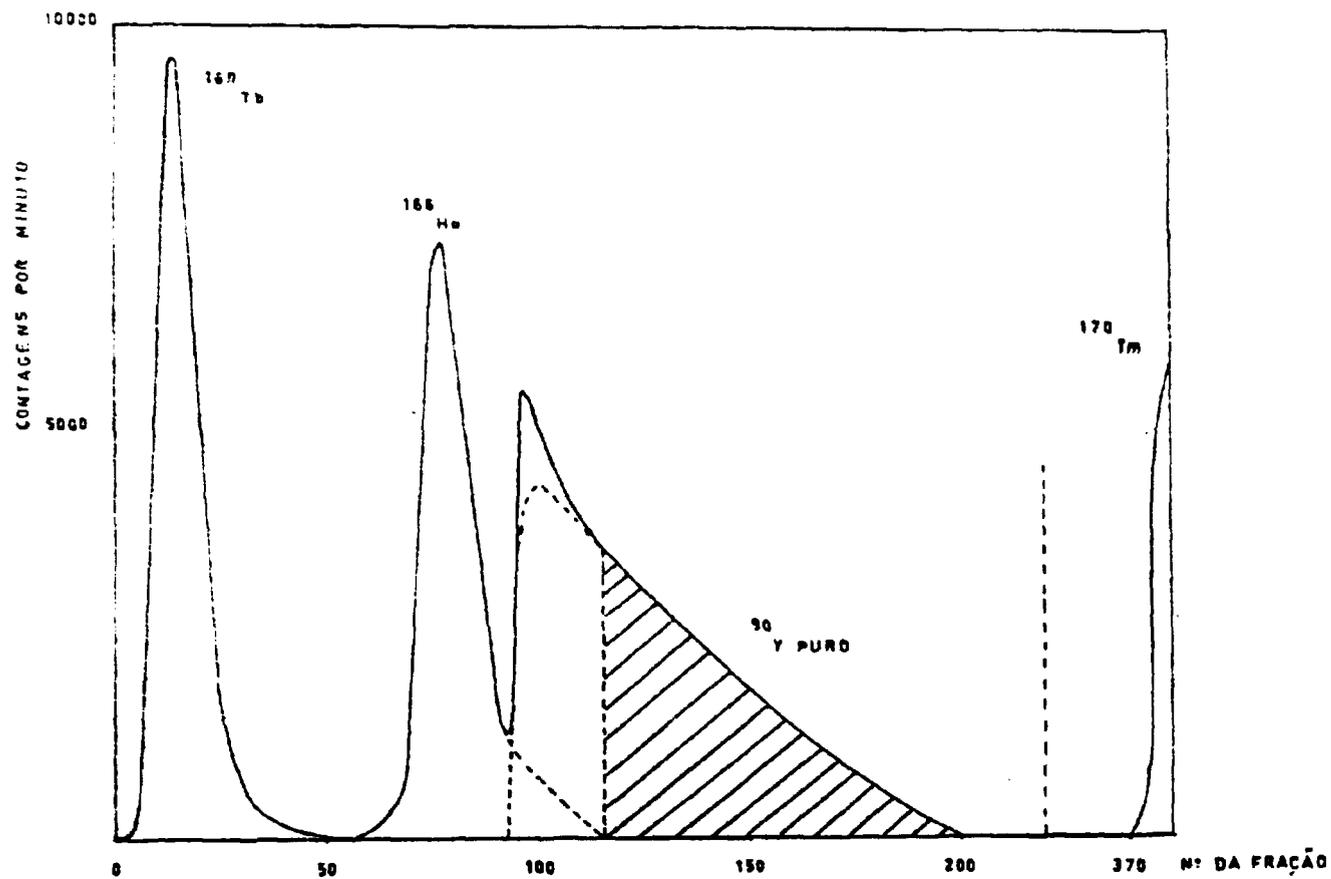


Figura 4.6 - Curvas de Eluição dos Elementos Tb, Ho, Y e Tm, com HNO<sub>3</sub> 4.8 N

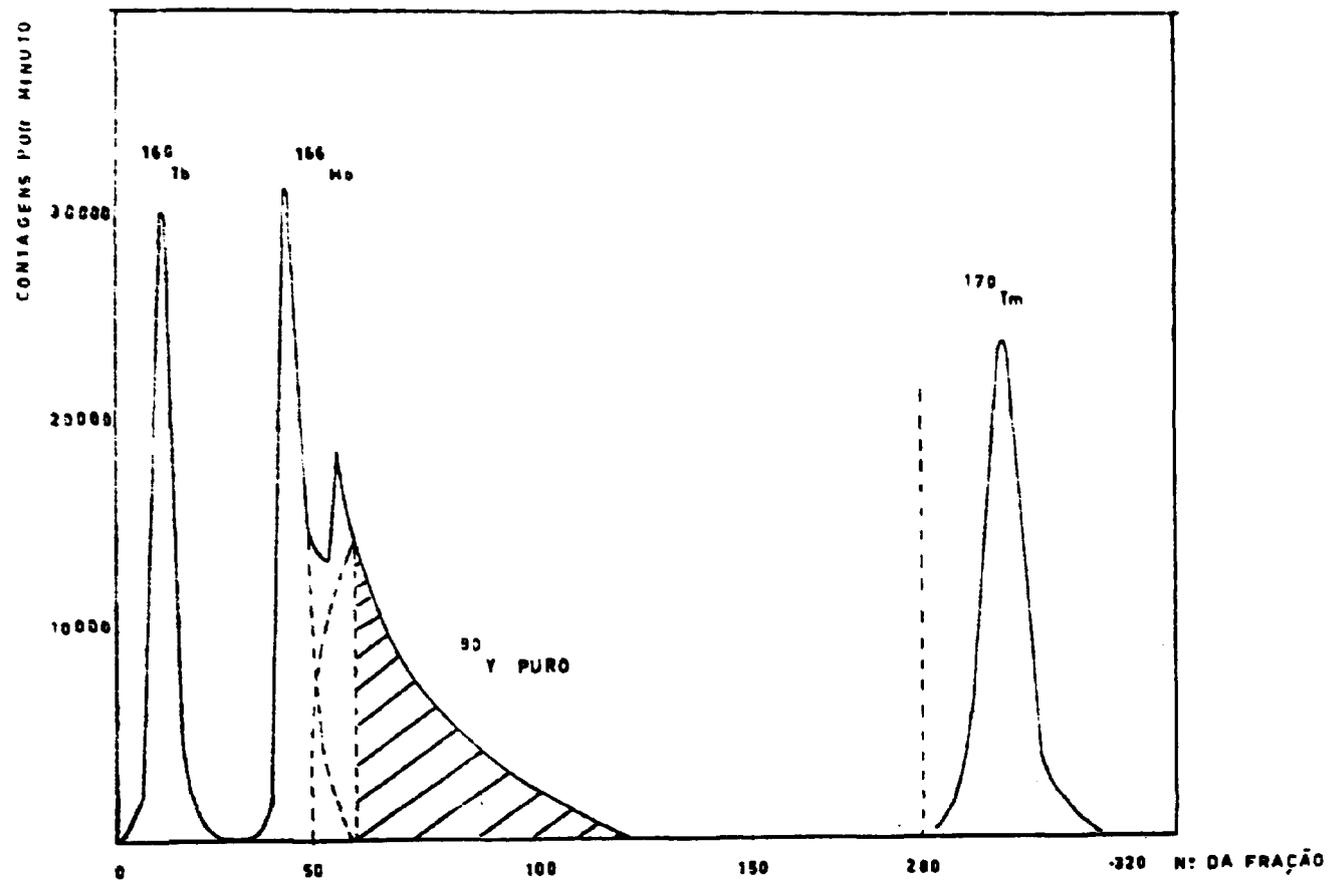


Figura 4.7 - Curvas de Eluição dos Elementos Tb, Ho, Y e Tm, com HNO<sub>3</sub> 5.0 N

aproximadamente a uma meia vida do  $^{90}\text{Y}$ . Admitindo-se que dos 10 miligramas de ítrio usados como carregador sejam recuperados 2 miligramas por subestequiometria, a atividade inicial fica reduzida a um décimo, isto é, teriam-se 550 contagens por minuto por micrograma de ítrio existente na amostra.

Se uma amostra contém uma parte por milhão de ítrio e na análise forem usadas 200 miligramas, o que é normal em análise por ativação, a atividade do ítrio recuperado, nas condições expostas acima, corresponderá a 110 contagens por minuto. A radiação de fundo de um contador Geiger, em boas condições de funcionamento, dá cerca de 20 contagens por minuto. Adotando-se um tempo de 100 minutos tanto para a contagem do  $^{90}\text{Y}$  como para a contagem da radiação de fundo, tem-se o seguinte resultado:

$$\frac{13000 - 2000}{100} \pm \frac{\sqrt{13000 + 2000}}{100} = 110 \pm 1,2$$

Com isto, demonstra-se que é possível a análise de uma amostra que contém uma parte por milhão de ítrio, com um erro pouco maior de 1% devido às contagens.

Em análise de elementos em concentrações muito baixas, de acordo com o critério de Currie<sup>(6)</sup>, admitem-se erros da ordem de 10% em contagens. Chamando-se então de  $x$  o valor da contagem por minuto para resultar um erro de 10% e conservando as condições de contagem e irradiação já descritas, pode-se escrever a seguinte equação:

$$\frac{(100x + 2000) - 2000}{100} \pm \frac{\sqrt{100x + 4000}}{100} = x \pm \frac{x}{10} \quad (\text{IV-1})$$

Resolvendo-se a igualdade:

$$\frac{\sqrt{100x + 4000}}{100} = \frac{x}{100} \quad (\text{IV-2})$$

acha-se o valor:  $x \cong 7$ .

Se uma amostra com uma parte por milhão de ítrio dá 110 contagens por minuto para o  $^{90}\text{Y}$ , conclui-se por uma regra de três que 7 contagens por minuto corresponde a cerca de 60 partes por milhão com um erro de 10%.

É preciso lembrar que a sensibilidade do método pode ser melhorada se for aumentado o tempo de irradiação da amostra, visto que 8 horas correspondem a 0,12 vezes a meia-vida do  $^{90}\text{Y}$ . Com uma irradiação de 64 horas seguidas (meia-vida do  $^{90}\text{Y}$ ) obtém-se 50% da atividade de saturação, isto é, uma atividade cerca de 4 vezes maior que a obtida numa irradiação de 8 horas. Com isso, o limite de uma determinação quantitativa, admitindo-se sempre um erro de 10% nas contagens, se reduz a uma concentração da ordem de 15 partes por bilhão de ítrio.

#### IV.4 – Estudo da Precisão e Exatidão de Resultados Analíticos

Os resultados experimentais obtidos na separação subestequiométrica de ítrio (Tabela IV.1) permitem avaliar a precisão e exatidão que se pode esperar em análises desse tipo.

Considerando-se os resultados dos 5 primeiros testes da Tabela (IV.1) (o 6º e 7º são

superestequiométricos), pode-se fazer uma comparação entre as porcentagens teóricas ( $x_i$ ) e as porcentagens obtidas experimentalmente ( $y_i$ ). Aplicando-se uma regressão linear a esses números, conforme indicado por Nalimov<sup>(48)</sup>, acham-se os seguintes valores para os parâmetros:

Ordenada na origem:	$a = 0,695$
Coefficiente angular:	$b = 0,99375$
Coefficiente de correlação:	$r = 0,99978$
Desvio padrão da regressão:	$s = 0,650$
Desvio padrão da ordenada na origem:	$s_a = 0,482$
Desvio padrão do coeficiente angular:	$s_b = 0,00727$
Número de valores:	$n = 10$

Obtém-se para a reta, a seguinte equação:

$$y = 0,695 + 0,99375 x \quad (IV-3)$$

Para verificar se existe um erro sistemático devido à influência de fatores estranhos como impurezas de reagentes ou mesmo da resina usada na troca iônica, deve-se aplicar o teste "t" de Student<sup>(20)</sup> ao valor da ordenada na origem  $a$  que deve ser estatisticamente igual a zero. A verificação da existência de um erro sistemático provocado pelo aumento da massa de ítrio complexado com EDTA se faz testando o valor do coeficiente angular  $b$  que deve ser estatisticamente igual à unidade. As equações que devem ser usadas são:

$$t_a = \frac{|a|}{s_a} \quad (IV-4)$$

$$t_b = \frac{|b - 1|}{s_b} \quad (IV-5)$$

Para  $t_a$ , acha-se o valor 1,44 e para  $t_b$  acha-se 0,859. O valor tabelado de  $t$ , num nível de confiança de 95% com 8 graus de liberdade é: 2,306. Como os dois valores experimentais  $t_a$  e  $t_b$  são inferiores ao valor de  $t$  tabelado conclui-se que, estatisticamente, no nível de confiança adotado,  $a = 0$  e  $b = 1$ , o que permite afirmar que o método não apresenta erros sistemáticos que possam afetar a exatidão dos resultados.

Para prever a precisão de resultados experimentais, toma-se como base a equação (IV.3) da reta obtida pela regressão.

Diante dos resultados experimentais obtidos para a separação do ítrio, em que se obteve cerca de 50% de recuperação de ítrio puro, é válido admitir que, numa análise subestequiométrica se recupere,

no mínimo, 20% da atividade do  $^{90}\text{Y}$ . Estas condições, estabelecendo-se a priori  $x^* = 20\%$ , pela equação (IV-3) da reta acha-se:

$$y^* = 20,54 \%$$

Este valor está sujeito a uma imprecisão decorrente de erros experimentais. Esta imprecisão pode ser definida atribuindo-se ao resultado analítico y um intervalo de confiança que se calcula pela seguinte equação<sup>(46)</sup>:

$$y = y^* \pm t \cdot s \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x^* - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{IV-6})$$

onde t é o valor tabelado, num nível de confiança de 95% com (n-2) graus de liberdade, e  $\bar{x}$  é o valor médio dos  $x_i$  da reta. Como exemplo, pode-se calcular a imprecisão que se espera nos resultados, quando o valor teórico  $x^*$  for 20%. Tem-se:

$$y = 20,54 \pm 2,306 \cdot 0,650 \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(20 - 60)^2}{8000}}$$

$$y = 20,54 \pm 1,71$$

isto é, pode-se esperar, num nível de confiança de 95%, um erro da ordem de 8%.

Pela equação (IV-6), pode-se observar que a imprecisão do resultado será tanto menor quanto mais próximo de  $\bar{x}$  for o valor de  $x^*$  prefixado por substequiometria.

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os estudos apresentados neste trabalho sobre as condições para a determinação do ítrio por análise por ativação, baseiam-se essencialmente na separação química desse elemento do grupo dos lantanídeos.

As técnicas de separação química do ítrio aqui investigadas mostram, pelos resultados obtidos, a dificuldade de se conseguir ítrio puro, em nível de miligramas, quando estão presentes elementos lantanídeos. Este é o principal fator que limita o desenvolvimento de métodos analíticos que exigem a separação química desse elemento. Em relação a esses métodos, a análise por ativação apresenta a vantagem de utilizar a radiação emitida pelo radioisótopo formado durante a irradiação da amostra, o que permita reconhecer a pureza do elemento de interesse, em separações cromatográficas. Além dessa vantagem, a técnica da adição de carregadores proporciona a possibilidade de aumentar a concentração do elemento em estudo e evitar a sua perda, que pode ser total em separações químicas complexas, principalmente, quando envolvem formação de precipitados. A adição de massa conhecida de carregador

permite a análise de elementos em concentrações muito baixas, mesmo no caso de perdas parciais durante o processo analítico, porque a atividade medida no fim do processo é proporcional à mesma de carregador recuperada.

A cromatografia de extração, usada por muitos pesquisadores na separação de lantanídeos ao nível de traços, conforme já foi citado, mostrou-se eficiente neste trabalho, na separação de miligramas de ítrio. Entretanto, as condições usadas nas separações cromatográficas talvez possam ser melhoradas no sentido da obtenção de maior percentagem de recuperação de ítrio em menor tempo. Dois fatores importantes contribuem para essa suposição. O primeiro deles é a terra silícea usada como suporte. Em todos os trabalhos mencionados, em que se usa cromatografia de extração, os autores salientam a importância da silanização da terra silícea. O fato de ter sido necessária a moagem da terra silícea pode ter feito com que as propriedades adquiridas pela silanização do material de granulometria maior se perdessem totalmente ou pelo menos, em parte, contribuindo talvez para uma penetração de lantanídeos e ítrio no próprio suporte. Para poder avaliar o efeito da silanização da terra silícea na separação dos elementos lantanídicos seria interessante um estudo comparativo do comportamento de colunas cromatográficas com terra silícea moída submetida a uma silanização posterior à moagem e colunas com o mesmo material sem nenhum tratamento.

Outro fator que poderá melhorar as condições de separação do ítrio é a utilização de um complexante que ofereça a possibilidade de maior separação entre os elementos lantanídicos adjacentes, no caso o ácido 2 etilhexil fenil fosfônico (HEHfPP).

Embora reconhecendo que as condições usadas nas separações cromatográficas não tenham sido ideais, os resultados foram satisfatórios como pode ser visto pelos gráficos das eluições apresentadas nas Figuras (5.4), (4.6) e (4.7). Nas melhores condições adotadas, Figura (4.7), foi possível uma separação superior a 50% do ítrio inicialmente presente nas soluções.

A técnica de subestequiometria, aplicada a frações puras de ítrio, não é indispensável neste caso, porque o ítrio, uma vez isolado, poderia ser determinado por qualquer técnica adequada à sua análise. Tratando-se de um elemento isolado, uma das maiores vantagens da subestequiometria que é o aproveitamento da seletividade de um reagente por um certo elemento, em presença de outros, deixa de existir. Contudo, a possibilidade de determinar, a priori, a massa de ítrio recuperada, simplifica a sua dosagem final. Outra vantagem da subestequiometria é possibilitar a execução de análises paralelas num só processo de separação cromatográfica. No caso das separações de ítrio descritas no Capítulo IV, em que se obteve da ordem de 50% de ítrio recuperado, é possível, por exemplo, fazer duas análises subestequiométricas na mesma solução, separando 20% de ítrio em cada uma. Vizando esta possibilidade, estudou-se a sensibilidade do método para o caso de 20% de recuperação.

Conforme pode ser visto na terceira parte do Capítulo IV, demonstrou-se que com 8 horas de irradiação em fluxo de  $5 \times 10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>, é possível determinar até 60 partes por bilhão de ítrio, partindo-se de 200 miligramas de amostra. A sensibilidade do método pode ser aumentada não só por uma irradiação mais longa, como já foi visto no Capítulo IV, mas também por um fluxo de nêutrons mais intenso.

O aumento da massa da amostra também seria um fator a considerar para o aumento da sensibilidade da análise. Entretanto, esse fator depende da natureza da amostra, porque podem surgir problemas de atenuação do fluxo no interior da amostra, se estiverem presentes elementos com seção de choque alta, quando submetidos à irradiação por nêutrons. Mesmo a massa de 200 miligramas, tomada como base nos cálculos, pode ser excessiva, se surgirem problemas desse tipo, por isso a sensibilidade do método só pode ser calculada para amostras de composição ideal.

O estudo da precisão e exatidão de resultados analíticos para ítrio, feito a partir dos resultados da Tabela (IV.1), permitiu concluir que não existem fatores que possam prejudicar a exatidão do método proposto. Quanto à precisão, verificou-se pela equação (IV.6) que, mesmo para uma recuperação de 20% de ítrio, pode-se esperar um erro máximo de cerca de 8%, num nível de confiança de 95%.

É preciso salientar, porém, que os resultados da Tabela (IV.1) foram obtidos com traçador de  $^{90}\text{Y}$ , isto é, foram usadas atividades altas (no mínimo 1000 contagens por minuto). A imprecisão calculada refere-se, portanto, ao método e não inclui erros decorrentes de contagens, porque nas condições dos resultados da Tabela (IV.1), esses erros são desprezíveis. A imprecisão de resultados analíticos deve aumentar, quando ao erro do método se somarem os erros provenientes de contagens muito baixas, como seria o caso, por exemplo, de amostras com concentração de ítrio próxima do limite de determinação. Mesmo assim, no caso de análises de elementos ao nível de traços são toleráveis erros superiores a 10% e, segundo Eckschlager<sup>(46)</sup>, os métodos que apresentam erros até 25% podem ser considerados excelentes.

Pretende-se continuar o estudo do método apresentado, porque neste trabalho não foi feita nenhuma aplicação prática. Não se cogitou, por exemplo, das interferências que podem ocorrer em análises reais. Pode-se prever que a presença de tório e urânio nas amostras seja uma interferência séria, porque, por irradiação com nêutrons ocorrem as reações já mencionadas no Capítulo I. A formação do  $^{90}\text{Y}$  por fissão deve-se também ao decaimento, por emissão de partículas  $\beta$  do  $^{90}\text{Sr}$ , que é outro dos produtos de fissão. O problema desse tipo de interferências deve ser estudado com cuidado, em particular no caso do urânio, cuja contribuição para a formação de  $^{90}\text{Y}$  é maior, tratando-se de irradiação com nêutrons térmicos. Antes de analisar uma amostra é preciso conhecer seu teor em urânio e tório e calcular ou determinar experimentalmente a atividade de  $^{90}\text{Y}$  produzido por fissão. Essa atividade deverá ser deduzida da atividade total de  $^{90}\text{Y}$ , o que implica numa diminuição da sensibilidade do método. Na Fórmula (IV-1) além de deduzir a radiação de fundo do aparelho de contagem deveria ser deduzida também a contagem do  $^{90}\text{Y}$  o que, em última análise, seria o mesmo que usar um detector que acusasse uma radiação de fundo muito alta.

Apesar dessas limitações, a técnica apresentada e que se pretende estudar mais detalhadamente, pode ser válida para resolver muitos problemas analíticos, embora não possa competir com os métodos que não exigem separação química do ítrio.

Acredita-se que essa técnica possa ser desenvolvida também para a determinação de elementos lantanídicos por análise por ativação, quando não é possível sua análise pelo exame direto do espectro de raios gama emitido pela amostra irradiada. A técnica basicamente seria a mesma, exigindo todavia, que se estudassem as condições para a separação individual dos lantanídios.

O problema apresenta muitas possibilidades de trabalho, mas seria conveniente, no caso de um estudo mais profundo, conseguir condições mais favoráveis em relação ao suporte e ao complexante como fase estacionária, para a obtenção de separações cromatográficas bem definidas e mais rápidas.

## ABSTRACT

In this work some methods using extraction chromatography for the separation of yttrium from the lanthanide elements are applied. The separation of yttrium is studied, using di-(2ethylhexyl) orthophosphoric acid as stationary phase, kieselguhr as support and  $\text{HNO}_3$  of concentration between 4,5 and 5,0 N as the mobile phase. In these conditions, about 50% of pure yttrium was obtained.

The substoichiometric technique was applied to the determination of yttrium. The element was partially complexed and the  $\text{Y}^{3+}$  ions were separated from the complex  $(\text{EDTA Y})^-$  by means of a cationic resin.

The sensitivity, precision and accuracy which can be expected in the analytical results are studied. The possibility of the analysis of a sample containing 1 part per million of yttrium with an error just above 8% is demonstrated. It is also shown that, admitting an error of 10%, it is possible to determine 60 parts per billion of yttrium.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATALLA, L. T. & LIMA, F. W. *Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica à determinação dos elementos de terras raras em óxido de Ítrio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1970. (IEA-Diss-12).
2. BRAUN, T. & GHERSINI, G., ed. *Extraction chromatography*. Amsterdam, Elsevier, 1975. p.135-6. (journal of Chromatography library, 2).
3. CERRAI, E. & GHERSINI, G. Reversed phase extraction chromatography in inorganic chemistry. *Adv. Chromatography*, 9:3-178, 1970.
4. CERRAI, E. & TESTA, C. Separation of rare earths by means of small columns of Ke-F supporting Di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. *J. inorg. nucl. Chem.* 25:1045-50, 1963.
5. CERRAI, E.; TESTA, C.; TRIULZI, C. Separation of rare earths by column chromatography with cellulose powder treated with di (2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. Part I. *Energia nucl. (Milano)*, 9:193-9, 1962.
6. CUHRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Analyt. Chem.*, 40:586-93, 1968.
7. DE, A. K.; KHOPKAR, S. M.; CHALMERS, R. A. *Solvent extraction of metals*. New York, N.Y., Von-Nostrand-Reinhold, 1970. P.27. (Van Nostrand Reinhold series analytical chemistry).
8. ECKSCHLAGER, K. Criterion for judging acceptability of analytical methods. *Analyt. Chem.*, 44:878-9, 1972.
9. FIDELIS, I & SIEKIERSKI, S. Separation of heavy rare earths by reversed phase partition chromatography. *J. Chromat.*, 5:161-5, 1961.
10. FIDELIS, I & SIEKIERSKI, S. Use of 2-ethylhexyl phenylphosphonic acid in reversed-phase partition chromatography. *J. Chromat.*, 17:542-8, 1965.
11. FRIEDMAN, R. *Controle do fracionamento de terras raras em uma unidade piloto pela técnica de espectrografia óptica de emissão*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica 1977. (IEA-Diss-046).
12. GIRARDI, F.; PIETRA, R.; SABBIONI, E. Radiochemical separations by retention in ionic precipitate adsorption tests on 11 materials, *J. radioanalyt. Chem.*, 5:141-71, 1970.
13. KLEINBERG, J., comp. *Collected radiochemical procedures: radiochemistry group J-11*. 2. ed. Los Alamos, N.M., Los Alamos Scientific Laboratory, 1958. (LA-1721).
14. KOCH, R. C. *Activation analysis*. New York, N.Y., Academic, 1960.
15. KRUMHOLZ, P.; BRIL, K.; BRIL, S.; BEHMOIRAS, J.; GOTTDENKER, F.; LIMA, F.W. Brazilian practice in the separation of rare earths. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second conference on...held in Geneva, 1 September - 13 September 1958, V.28: basic chemistry in nuclear energy*. Geneva, 1958. p.184-95.
16. KYRS, M. The method of concentration-dependent distribution in the quantitative use of radioisotopes. Part I. Theoretical calibration curves and comparison to the "Substoichiometric Principle". *Analytica chim. Acta.* 33:245-56, 1965.

17. LANDGREBE, A. R.; McCLENDON, L. T.; DeVOE, J. R. Substoichiometric radiometric analysis: determination of trace amounts of cobalt. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiochemical methods of analysis: proceedings of the symposium on... held in salzburg, 19-23 October 1964, V.2*. Vienna, 1965. P.321-33. (Proceedings series).
18. MARCUS, Y. & KERTES, A. S. *Ion-exchange and solvent extraction of metal complexes*. New York, N.Y., Wiley, 1969. P. 534.
19. MORRISON, G. H. Application of activation analysis to the earth science. *J. radioanal. Chem.*, 18:9-20, 1973.
20. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1963. P. 171.
21. PEPPARD, D. F.; DRISCOLL, W. J.; SIRONEN, R. J.; McCARTY, S. Nonmonotonic ordering of lanthanides in tributyl phosphate nitric acid extraction systems. *J. inorg. nucl. Chem.* 4:326-33, 1957.
22. PEPPARD, D. F.; FARIS, J. P.; GRAY, P. R.; MASON, G. W. Studies of the solvent extraction behaviour of the transition elements. I. Order and Degree of fractionation of the trivalent rare earths. *J. phys. Chem. (Washington)*, 57:294-301, 1953:
23. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; HUCIER, I. Acidic esters of phosphonic acid as selective extractants for metallic cations-select.ed M (III) tracer studies. *J. inorg. nucl. Chem.*, 18:245-58, 1961.
24. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; MAIER, J. L.; DRISCOLL, W. J. Fractional extraction of the lanthanides as their dialkyl orthophosphates. *J. inorg. nucl. Chem.*, 4:334-43, 1957.
25. PIERCE, T. B. & HOBBS, R. S. The separation of the rare earths by partition chromatography with reversed phase. Part I. Behaviour of column material. *J. Chromat.*, 12:74-80, 1963.
26. PIERCE, T. B.; PECK, P. F.; HOBBS, R. S. The separation of the rare earths by partition chromatography with reversed phases. Part II. Behaviour of individual elements on HDEHP-CORVIC columns. *J. Chromat.*, 12:81-8, 1963.
27. POLI, A. *Study of relations between the chromatography behaviour of metal ions in extraction chromatography (HDEHP) and the ionic parameters of the species in solution*. Argonne, Ill., Argonne National Laboratory, 1972. (ANL-TRANS-909).
28. QURESHI, I. H.; McCLENDON, L. T.; LA FLEUR, P. D. Extraction studies of the group III B - VII B elements and the lanthanides utilizing bis (2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. *Radiochim. Acta*, 12(2):107-11, 1969.
29. RUZICKA, J. & STARY, J. Substoichiometric determination of traces of metals by activation analysis and isotope dilution. *Chem. Listy*. 571045, 1963.
30. RUZICKA, J. & STARY, J. *Substoichiometric in radiochemical analysis*. Oxford, Pergamon, 1968. (International series of monographs in analytical chemistry, 30).
31. RUZICKA, J.; STARY, J.; ZEMAN, A. A new principle of activation-analysis separation. IV. Substoichiometric determination of traces of silver. *Talanta*, 10:906-9, 1963.
32. RUZICKA, J.; STARY, J.; ZEMAN, A. A new principle of activation analysis separation. VIII. Substoichiometric determination of traces of antimony. *Talanta*, 11:1151-6, 1964.

33. RUZICKA, J.; ZEMAN, A.; OBRUSNIK, J. A new principle of activation-analysis separations. IX. Substoichiometric determination of traces of bismuth. *Talanta*, 12:401-7, 1965.
34. RUZICKA, J.; ZEMAN, A.; STARY, J. Substoichiometric in activation analysis and isotope and its uses for determination of traces of iron. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiochemical methods of analysis: proceedings of the symposium on... held in Salzburg, 19-23 October 1964*, v.2. Vienna, 1965. P. 311-20. (Proceedings series).
35. SCARGILL, D.; ALCOCK, K.; FLETCHER, J. M.; HESFORD, E.; MCKAY, H. A. C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. *J. inorg. nucl. Chem.*, 4:304-14, 1957.
36. SIEKIERSKI, S. & FIDELIS, I. Separation of some earths by reserved phase partition chromatography. *J. Chromat.*, 4:60-4, 1960.
37. SOCHACKA, R. J. & SIEKIERSKI, S. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid as the stationary phase. Part I. Separation of rare earths. *J. Chromat.*, 16:376-84, 1964.
38. SPEDDING, F. H.; POWELL, J. E.; WHEELWRIGHT, E. J. The separation of adjacent rare earths with ethylenediaminetetraacetic acid by elution from an ion exchange resin. *J. Amer. chem. Soc.*, 76:612-3, 1954.
39. SPEDDING, F. H.; POWELL, J. E.; WHEELWRIGHT, E. J. The separation of adjacent rare earths with ethylenediaminetetraacetic acid by elution from an ion exchange resin. *J. Amer. chem. Soc.*, 76:2557-61, 1954.
40. STARY, J. & RUZICKA, J. Isotopic dilution analysis by ion exchange. I. Determination of traces of iron. *Talanta*, 8:775-81, 1961.
41. STARY, J. & RUZICKA, J. Isotopic dilution analysis by ion exchange. II. Substoichiometric determination of traces of iron. *Talanta*, 11:691-6, 1964.
42. STEVENSON, P. C. & NERVICK, W. E. *The radiochemistry of the rare earths, scandium, yttrium and actinium*. Oak Ridge, Tenn., USAEC, 1961. (Nuclear science series, 3020).
43. SUZUKI, N. & KUDO, K. A new method of radioactivation analysis based on the quantitative isotope dilution principles. *Analytica chim. Acta*, 32:456-64, 1965.
44. TOMAZIC, B. & SIEKIERSKI, S. Separation of some fission products from uranium (VI) by reversed-phase partition chromatography. *J. Chromat.*, 21:98-104, 1966.
45. TORRES, O. F. F. *Curso de estatística, v.13: Correlação e regressão. Regressão linear*. São Paulo, Escola Politécnica, U.S.P., 1967. P.26.
46. VICKERY, R. C. *Analytical chemistry of the rare earths*. Oxford, Pergamon, 1961. (International series of monographs on analytical chemistry, 3).
47. WELCHER, F. J. *The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid*. Princeton, N. J., D. Van Nostrand, 1958. P. 7.



**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**Caixa Postal, 11049 – Pinheiros**  
**CEP 05508**  
**01000 – São Paulo – SP**

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telegráfico – IEATOMICA**  
**Telex – 011-23592 IENA BR**