

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÃO DA CROMATOGRÁFIA DE ÍONS
NO CONTROLE DE MATERIAIS
DE INTERESSE NUCLEAR

MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Química Analítica.
Orientador: Prof. Dr. Alcídio Abrão.

SÃO PAULO
1989

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS NO
CONTROLE DE MATERIAIS DE INTERESSE NUCLEAR**

MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES

**Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Química Analítica.**

**Orientador:
Prof. Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo
1989**

Ao

Joaquim

Fábio

Daniel e

Aline

AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar sua gratidão a todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho. Em especial, agradece:

Ao Dr. Alcídio Abrão pela ajuda científica, confiança e orientação.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela oportunidade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues, onde este trabalho foi realizado.

A Dra. Maria José Coutinho Nastasi e Dra. Laura Tognoli Atalla pela colaboração e compreensão.

A Dra. Suemi Sugavara pelas discussões durante a realização deste trabalho, apoio e sincera amizade.

Ao técnico Marcos José Lima Leite, pela colaboração na realização da parte experimental.

A Marta Yoshiko Maekawa, pela elaboração dos desenhos.

Aos amigos Wilson Roberto dos Santos, David Brandão Filho, Reginaldo Pereira Gomes, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas e Maria Aparecida Alves, pelas sugestões, apoio e estímulo.

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE IONS NO CONTROLE
DE MATERIAIS DE INTERESSE NUCLEAR.**

Maria Aparecida Faustino Pires

RESUMO

Apresenta-se um estudo sobre a aplicação da cromatografia de íons (IC), com detecção condutométrica, como técnica analítica para o controle de vários materiais de interesse nuclear por meio da determinação dos elementos que os acompanham. Prioritariamente estudou-se a determinação individual dos lantanídeos e do ítrio em seus óxidos.

Para a eluição dos lantanídeos usaram-se agentes complexantes como eluentes. Realizaram-se diversos experimentos nos quais a variável operacional foi a composição do eluente e seu pH, obtendo-se perfis de iso-pH e iso-concentração do eluente para todos os lantanídeos e ítrio. Investigou-se a importância da presença da etilrodanina em sua forma iônica na separação e eluição das terras raras. Discute-se a otimização da separação analítica por meio dos diagramas do tipo janela, assim como também a linearidade e a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Estudou-se a determinação dos metais alcalinos e do ion amônio, dos elementos alcalino-terrosos e, ainda, dos ânions fluoreto, cloreto, nitrato e fosfato em várias soluções e em diferentes materiais envolvidos nos processos químicos pertencentes ao ciclo do combustível. Realizaram-se vários estudos de tratamento prévio da amostra com o objetivo de separar interferentes e, em alguns casos, de concentrar os elementos a serem determinados.

Estudou-se a sensibilidade da determinação de todos os elementos lantanídicos, ítrio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário por cromatografia de ions sem supressão.

Propõe-se, também, um método cromatográfico rápido para a determinação de gadolínio em matriz constituída por urânia-gadolínia.

Apresentam-se dados quantitativos para a separação dos elementos lantanídicos e do ítrio em presença de grandes quantidades de outros ions, como as próprias terras raras como matriz. Embora excessos molares de 100 vezes causem uma grande limitação na detecção de alguns dos elementos lantanídicos e seja indispensável trabalhar em duas etapas para que a determinação de todos os elementos seja feita, pode-se afirmar que o método proposto é bem sensível e aplica-se às diversas situações descritas.

**APPLICATION OF ION CHROMATOGRAPHY TO THE CONTROL
OF MATERIALS OF NUCLEAR INTEREST**

Maria Aparecida Faustino Pires

ABSTRACT

The present work concerns ion chromatography(IC) with conductometric detection as analytical technique for controlling several materials of nuclear interest by determining the chemical elements present in them. Priority has been given to the individual determination of the lanthanide elements and yttrium.

Complexing agents were used as eluents for the elements studied. Several experiments were performed in which the eluent composition as well as its pH were varied, so obtaining the eluent's iso-pH and iso-concentration values for each of the lanthanide and yttrium. The importance of the presence of the ethylenediamine ion on the separation and elution of the rare-earths was investigated. The optimization of the analytical separation was studied by means of the window diagrams. The linearity as well as the reproducibility of the results are discussed.

The determination of the alkaline metals and ammonium ion, alkaline-earth elements, fluoride, chloride, nitrate and phosphate anions in several solutions and in different materials that are involved in the chemical processes belonging to the fuel cycle was carried out. Several studies about previous treatment of the samples aiming eliminating interferences as well as concentrating the elements being determined were performed.

Single column ion chromatography technique was applied for determining all the lanthanide elements as well as yttrium, magnesium, calcium, strontium and barium and the sensibility of the measurements determined.

A rapid chromatographic method for determining gadolinium in urania-gadolinia matrix is also proposed.

Quantitative data on the separation of the lanthanide elements and yttrium from large amounts of other ions, rare earths for example, are presented. Although a molar surplus of about a hundred times may cause large restriction in some lanthanide elements detection, besides the requirement of working in two steps in order to quantify all elements, it may be said that the proposed method is suitable and may be applied in the different situations above mentioned.

SUMARIO

	página
RESUMO.....	
ABSTRACT.....	
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - CROMATOGRAFIA DE ÍONS	
I.1. Princípios Fundamentais.....	4
I.2. Tipos de Cromatografia de Íons.....	8
I.3. Cromatografia de Íons com Supressão e Detecção Conduutométrica.....	8
I.3.1. Limitações da Técnica.....	12
I.4. Resinas de Troca Iônica.....	13
I.4.1. Resinas Aniônicas.....	13
I.4.2. Resinas Catiônicas Peliculares.....	14
I.4.3. Resinas Para Coluna Supressora.....	16
I.5. Eluentes.....	17
I.5.1. Eluentes para a Cromatografia de Íons com Supressão.....	18
I.5.2. Eluentes para a Cromatografia de Íons sem Supressão.....	20
I.6. Parâmetros Cromatográficos.....	22
I.6.1. Terminologia.....	22
I.6.2. Parâmetros para a Avaliação da Separação.....	23
I.6.3. Otimização da Cromatografia de Íons sem Supressão.....	25
I.7. Picos Cromatográficos Negativos.....	26
I.8. Aplicação.....	28
I.9. Separação e Determinação dos Lantanídeos por HPLC e IC.....	31
I.10. Cromatografia de Íons na Area Nuclear.....	33

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ELEMENTOS LANTANÍDICOS E ÍTRIO

II.1. Métodos de Separação.....	36
II.1.1. Separação das Terras Raras como um Grupo.....	37
II.1.2. Separação Individual das Terras Raras por Troca Iônica.....	39
II.1.3. Mecanismo de Separação das Terras Raras por Troca Iônica.....	41
II.2. Fracionamento e Controle Analítico das Terras Raras no IPEN.....	43
II.3 Objetivo.....	43

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS E ÍTRIO POR CROMATOGRÁFICA DE ÍONS SEM SUPRESSÃO

III.1. Reagentes e Padrões.....	45
III.2. Equipamentos.....	46
III.3. Soluções.....	46
III.3.1. Soluções-Padrão dos Lantanídeos.....	46
III.3.2. Preparação das Soluções-Padrão dos Metais Alcalinos , Alcalino-terrosos e Zn, Ni, Cd, Mn e Pb	47
III.3.3. Preparação de Eluentes.....	47
III.3.4. Preparação de Traçadores Radioativos..	48
III.3.5. Observações e Cuidados Especiais	48
III.4. Ensaio com Resinas Macroporosas Sulfonadas.....	49
III.4.1. Sulfonação do Polímero com Ácido Sulfúrico.....	49
III.4.2. Caracterização: Determinação da Capacidade de Troca.....	50
III.4.3. Ativação do Polímeros com Ácido Fosfórico	52
III.5. Ensaio com Alumina Cromatográfica como Suporte	

da Fase Estacionária.....	52
III.6. Ensaio com Resinas de Troca Iônica Pelicular...	54
III.7. Escolha do Eluente para a Separação das Terras Raras.....	57
III.8. Efeito da Variação dos Parâmetros.....	60
III.9. Estudo do Fluxo de Eluição.....	66
III.10. Linearidade e Curvas de Calibração.....	100
III.11. Efeito de Diferentes Ânions.....	101
III.11.1. Ânions Comuns.....	101
III.11.2. Ânions Complexantes.....	110
III.11.3. Íon Uranilo.....	110
III.12. Estudo do Comportamento de Metais Alcalinos, Alcalino-Terrosos e Zn, Ni, Cd, Mn e Pb na Determinação dos Lantanídeos.....	113
III.13. Quantificação.....	126
III.14. Reprodutibilidade.....	126
III.15. Efeito da Matriz e Interferências dos Elementos Lantanídicos Vizinhos sobre a Separação Cromatográfica.....	129

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

IV.1. Otimização da Separação dos Lantanídeos por Cromatografia de Íons sem supressão	134
IV.2. Influência do pH do Eluente	145
IV.3. Influência da Etilenodiamina no Eluente.....	146
IV.4. Influência da Presença de Tartarato no Eluente....	147
IV.5. Comparação entre o Comportamento do Tartarato e Hidroxiisobutirato como Eluentes.....	147
IV.6. Química do Processo.....	148
IV.7. Interferentes.....	150
IV.8. Influência da Vazão do Eluente Sobre o Tempo de Retenção.....	152
IV.9. Análise Quantitativa e Respectivos Limites de Detecção e Determinação	152
IV.10. Comparação entre IC e ICP/AES.....	155

CAPITULO V - APLICACAO DA TECNICA

V.1. Determinação de Gadolínio em Pós e em Pastilhas de (U,Gd)O₂.....	158
V.1.1. Introdução.....	158
V.1.2. Procedimento.....	160
V.1.3. Discussão e Conclusões.....	166
V.2. Separação e Determinação de Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ e Ba⁺⁺ em Produtos Finais e Compostos de Urânio por Cromatografia de Ions com Supressão.....	168
V.2.1. Introdução.....	168
V.2.2. Equipamento.....	169
V.2.3. Reagentes.....	169
V.2.4. Procedimento.....	169
V.2.5. Curvas de Calibração.....	172
V.2.6. Reprodutibilidade.....	172
V.2.7. Análises.....	172
V.2.8. Sensibilidade.....	172
V.2.9. Resultados e Discussão.....	177
V.2.10. Conclusões.....	184
V.3. Separação e Determinação dos Ions Fluoreto, Cloreto, Nitrato, Fosfato e Sulfato em Soluções , em Compostos Intermediários e em Produtos Finais de Urânio.....	185
V.3.1. Separação e Determinação de Fluoreto e Cloreto em Compostos de Urânio.....	185
V.3.1.1. Introdução.....	185
V.3.1.2. Equipamento.....	187
V.3.1.3. Reagentes.....	189
V.3.1.4. Determinação de Fluoreto por Eletrodo Seletivo	190
V.3.1.5. Determinação de Fluoreto e Cloreto por Cromatografia de Ions.....	190
V.3.1.6. Métodos de Separação de Fluoreto.	190
V.3.1.7. Aplicação e Comparação entre os Métodos.....	198
V.3.1.8. Discussão e Conclusões.....	198

V.3.2.	Determinação de Ânions em Acido Fosfórico	
	Industrial.....	202
V.3.2.1.	Introdução.....	202
V.3.2.2.	Equipamento.....	202
V.3.2.3.	Reagentes.....	202
V.3.2.4.	Análises Prévias.....	205
V.3.2.5.	Determinação por Cromatografia de Ions.....	207
V.3.2.6.	Análise de Acido Fosfórico Industrial.....	209
V.3.2.7.	Discussão e Conclusões.....	214
V.3.3.	Separação e Determinação de Nitrato em Compostos de Urânio.....	217
V.3.3.1.	Introdução.....	217
V.3.3.2.	Equipamento.....	219
V.3.3.3.	Reagentes.....	219
V.3.3.4.	Método Espectrofotométrico.....	219
V.3.3.5.	Cromatografia de Ions.....	220
V.3.3.6.	Resultados e Discussão.....	221
V.3.3.7.	Conclusões.....	228
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	227
	PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS.....	228
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	229

ÍNDICE DE TABELAS

	página
TABELA I.1. Eluentes para a Determinação de Ânions...	18
TABELA I.2. Eluentes para a Determinação de Cátions..	18
TABELA I.3. Areas de Aplicação da IC e Exemplos Analíticos.....	29
TABELA II.1. Constantes de Estabilidade dos Lantânidos e Ítrio com Ligantes Orgânicos....	40
TABELA III.1. Determinação da Capacidade da Resina XAD-4 em Função do Tempo de Sulfonação...	51
TABELA III.2. Identificação dos Picos Utilizando Traçador.....	56
TABELA III.3. Condutividade Final dos Eluentes.....	58
TABELA III.4. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras em Função da Concentração de Tartarato no Eluente. Condições: en 2,0 mM/pH 4,5/duas colunas...	61
TABELA III.5. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras em Função da Concentração de Tartarato no Eluente. Condições: en 1,0 mM/pH 3,5/duas colunas...	62
TABELA III.6. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: tart 2,0 mM/pH 4,5/duas colunas..	65
TABELA III.7. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: en 2,0 mM/pH 3,5/duas colunas..	66
TABELA III.8. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: tart 1,0 mM/pH 3,5/duas colunas..	67

	página
TABELA III.9. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função do pH do Eluente. Condições: em 2,0mM/tart 2,0mM/duas colunas.....	71
TABELA III.10. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras em Função da Concentração de HIBA no Eluente. Condições: em 2,0 mM/pH 4,5 duas colunas.....	74
TABELA III.11. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função da Concentração de HIBA no Eluente. Condições: em 4,0 mM/pH 4,5, duas colunas..	75
TABELA III.12. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/pH 4,5/duas colunas.	77
TABELA III.13. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função da Variação do pH do Eluente. Condições: em 2,0 mM/HIBA 2,5mM/duas colunas..	79
TABELA III.14. Estudo do Tempo de Retenção das Terras Raras e Ítrio em Função da Variação do pH do Eluente. Condições: em 2,0 mM/HIBA 2,5mM/uma coluna...	81
TABELA III.14A. Correlação Entre as Condições Experimentais Aplicadas na Separação das Terras Raras.....	84
TABELA III.15. Variação do Tempo de Retenção em Função da Vazão do Eluente.....	89
TABELA III.16. Eficiência de Recuperação do Lantânio após a Eliminação de Fluoreto.....	112
TABELA III.17. Estudo do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função da	

	página
	Concentração de Tartarato no Eluente. Condições: en 2,0mM/pH 4,5/duas colunas.. 114
TABELA III.18.	Estudo do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: tart 2,0 mM/pH 4,5 duas colunas..... 115
TABELA III.19.	Estudo do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-terrosos em Função do pH do Eluente. Condições: en 2,0 mM/tart 2,0mM duas colunas..... 116
TABELA III.20.	Estudo do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/pH 4,5/ duas colunas..... 117
TABELA III.21.	Estudo do Tempo de Retenção de Zn, Ni, Cd, Mn e Pb em Função da Concentração de HIBA no Eluente. Condições: en 2,0 mM/pH 4,5/duas colunas. 118
TABELA III.22.	Estudo do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos e Zn, Ni, Mn e Cd em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: tar 1,0 mM/pH 3,5 duas colunas..... 119
TABELA III.23.	Reprodutibilidade das Medidas na Determinação dos Elementos Lantanídicos Pesados..... 127
TABELA III.24.	Reprodutibilidade das Medidas na Determinação dos Lantanídios Leves e Intermediários..... 128
TABELA III.25.	Reprodutibilidade do Tempo de Retenção dos Elementos Lantanídicos Pesados.

	página
Condições: HIBA 1,0 mM/en 2,5 mM/pH4,5 una coluna.....	130
TABELA III.26. Reprodutibilidade do Tempo de Retenção dos Elementos lantanídicos Pesados. Condições: HIBA 2,0 mM/en 2,5 mM/ pH 4,5 una coluna.....	131
TABELA III.27. Separação e Recuperação das Terras Raras e do Itrio em Presença de Excesso de um desses Elementos (Efeito da Matriz)...	133
TABELA IV.1. Limites de Determinação e de Detecção dos Lantanídios Puros em Diferentes Condições.....	156
TABELA IV.2. Comparação Entre a Determinação de Terras Raras em seus Concentrados por IC e ICP/AES.....	157
TABELA V.1. Condições Aplicadas ao Cromatógrafo de Íons para a Separação e Determinação de Gadolínio em Presença de Urânio.....	161
TABELA V.2. Reprodutibilidade das Medidas na Determinação de Gadolínio em Presença de urânio.....	162
TABELA V.3. Determinação de Gadolínio em Solução de Nitrato de Urânio.....	163
TABELA V.4. Influência da Concentração de Urânio na Determinação de Gadolínio.....	164
TABELA V.5. Determinação da Porcentagem de Gd ₂ O ₃ em amostras de (U,Gd)O ₂ Fornecidas pelo Departamento de Metalurgia do IPEN e Comparação com Outras Técnicas.....	164
TABELA V.6. Condições Aplicadas ao Cromatógrafo de Íons para a Determinação dos Grupos (Li ⁺ ,K ⁺ , Na ⁺ ,NH ₄ ⁺ ,Rb ⁺ e Cs ⁺) e Mg ⁺⁺ ,Ca ⁺⁺ , Sr ⁺⁺ e Ba ⁺⁺).....	173
TABELA V.7. Reprodutibilidade das Medidas na	

	página
	Determinação dos Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos por Cromatografia de Íons..... 176
TABELA V.8.	Determinação de Na e K em Nitrato de Uranilo após Separação do Urânio por Precipitação do Peróxido de Uranilo..... 178
TABELA V.9.	Recuperação de Li, Rb e Cs em Nitrato de Uranilo após Separação do Urânio por Precipitação do Peróxido de Uranilo..... 179
TABELA V.10.	Recuperação de Ca, Mg, Sr e Ba em Nitrato de Uranilo após Separação do Urânio por Precipitação do Peróxido..... 179
TABELA V.11.	Recuperação de Rb e Cs no Efluente de Resina Aniônica (R ₂ SO ₄)..... 180
TABELA V.12.	Recuperação de Mg, Ca e Sr no Efluente de Resina Aniônica (R ₂ SO ₄)..... 180
TABELA V.13.	Recuperação de Ca, Mg, Sr e Ba no Efluente de Resina Aniônica (R-Cl, HCl 8 M)..... 181
TABELA V.14.	Determinação de NH ₄ ⁺ em Tricarbonato de Amônio e Uranilo após Separação do Urânio por Troca Iônica..... 183
TABELA V.15.	Condições Aplicadas ao Cromatógrafo de Ions para a Determinação de Ânions..... 191
TABELA V.16.	Influência do Zircônio na Separação do Fluoreto por Troca Aniônica e Determinação com Eletrodo Sensível a Íons..... 193
TABELA V.17.	Recuperação do Fluoreto após Separação do Zircônio por Precipitação com Hidróxido de Amônio e Determinação por Eletrodo Sensível a Íons..... 194
TABELA V.18.	Reprodutibilidade do método de Separação por Precipitação dos Hidróxidos e Determinação por Eletrodo Sensível a Íons..... 194
TABELA V.19.	Reprodutibilidade da Separação do Fluoreto

	página
	por Pirohidrólise e Determinação por Cromatografia de Íons..... 196
TABELA V.20.	Comparação entre as Determinações de Fluoreto em Diferentes Lotes de DUA, após Separação por Pirohidrólise, por Eletro- do Sensível e Cromatografia de Íons..... 196
TABELA V.21.	Determinação de Fluoreto e Cloreto em Diferentes Lotes de DUA por Cromatografia de Íons e Separação por Pirohidrólise... 197
TABELA V.22.	Determinação de Fluoreto em DUA Impurificado..... 200
TABELA V.23.	Composição do Ácido Fosfórico Industrial. 204
TABELA V.24.	Determinação de Ânions em Presença de Fosfato..... 210
TABELA V.25.	Influência da Concentração do Ácido Fosfórico na Determinação Direta de Fluoreto e Sulfato..... 210
TABELA V.26.	Determinação de Ânions em Ácido Fosfórico Industrial por IC..... 211
TABELA V.27.	Comparação entre os Diferentes Métodos Estudados para a Determinação da Concentração de Ácido Fosfórico, Fluoreto e Sulfato em Ácido Fosfórico Industrial..... 215
TABELA V.28.	Reprodutibilidade da Determinação de Nitrato em UO_3 pelo Método Espectro- fotométrico, após a Separação do Urânio por Troca Iônica..... 222
TABELA V.29.	Reprodutibilidade da Determinação de Nitrato em Amostras de Peróxido de Urânio por IC após a Separação do Urânio por Troca Iônica..... 222
TABELA V.30.	Determinação Espectrofotométrica e por IC do Teor de Nitrato em Compostos de Urânio após Separação do Urânio em Coluna Catiônica..... 223

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA I.1. Fluxograma da Técnica de Cromatografia de Íons.....	5
FIGURA I.2. Representação Esquemática das duas Técnicas de Cromatografia de Íons.....	7
FIGURA I.3. Diagrama Geral para Selecionar as Condições Adequadas de Separação e Determinação de Íons para Determinados Problemas Analíticos.....	10
FIGURA I.4. Estrutura de uma Resina de Troca Aniônica com Partícula Latex.....	15
FIGURA I.5. Esquema de Uma Resina de Troca Catiônica de Superfície Sulfonada.....	15
FIGURA I.6. Parâmetros Cromatográficos.....	22
FIGURA III.1. Cromatograma do Európio.....	55
FIGURA III.2. Cromatograma do La e Ho.....	58
FIGURA III.3. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras em Função da Concentração de Tartarato no Eluente. Condições: en 2,0 mM/pH 4,5/duas colunas..	63
FIGURA III.4. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função da Concentração de Tartarato no Eluente. Condições: en 1,0 mM/pH 3,5/ duas Colunas..	64
FIGURA III.5. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras em Função da Concentração de Etilenodiamina Condições: tar 2,0mM/pH 4,5/duas colunas..	68
FIGURA III.6. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: tart 2,0 mM/pH 3.5/duas colunas..	69

	página
FIGURA III.7. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: Tart 1,0mM/pH 3,5/ duas colunas.....	70
FIGURA III.8. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função do pH do Eluente. Condições: en 2,0 mM/ tart 2,0mM/duas colunas..	72
FIGURA III.9. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função da Concentração de HIBA no Eluente. Condições: en 2,0 mM/pH 4,5/duas Colunas..	76
FIGURA III.10. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função da Concentração de Etilenodiamina no Eluente. Condições: HIBA 2,0 mM/pH 4,5 / duas colunas.....	78
FIGURA III.11. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/en 2,0mM duas colunas.....	80
FIGURA III.12. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5mM/en 2,0 mM uma coluna.....	82
FIGURA III.13. Variação do Tempo de Retenção das Terras Raras e do Ítrio em Função da Vazão do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/en 1,54mM/ uma coluna.....	87
FIGURA III.14. Variação do Tempo de Retenção do Eu e do Sm em Função da Vazão do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/ en 2,0 mM uma coluna.....	88
CROMATOGRAMAS DAS TERRAS RARAS	
FIGURA III.15. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras. Condições: tart 2,0 mM/en 1,0 mM/ pH 3,5/duas colunas.....	90

	página
FIGURA III.16. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras Pesadas. Condições: tart 2,0mM/ en 1,0 mM/ pH 3,5/ duas colunas.....	91
FIGURA III.17. Cromatograma de uma Amostra de Y ,Eu e Sm Condições: tart 2,0 mM/en 1,0 mM/pH 3,5....	92
FIGURA III.18. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras. Condições: tart 2,0 mM/en 2,5 mM/ pH 3,5/ duas colunas.....	93
FIGURA III.19. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras. Condições: tart 3,0 mM/en 3,0 mM/ pH 3,5/ duas colunas.....	94
FIGURA III.20. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras. Condições: tart 2,0 mM/en 2,2 mM/ pH 4,5/ uma coluna.....	95
FIGURA III.21. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras Pesadas. Condições: HIBA 4,0 mM/ en 2,0 mM / pH 4,5/ duas colunas.....	96
FIGURA III.22. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras Pesadas Condições: HIBA 2,0 mM/ en 2,5 mM/ pH 4,0/ uma coluna.....	97
FIGURA III.23. Cromatograma de uma Mistura de Terras Raras Pesadas. Condições: HIBA 2,0 mM/ en 2,5 mM/ pH 4,5/ uma coluna.....	98
FIGURA III.24. Cromatograma de uma Mistura de Gd, Eu, Sm e Nd. Condições: HIBA 2,0 mM/ en 2,0 mM/ pH 4,5/ uma coluna.....	99
 CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS:	
FIGURA III.25. Curvas de Calibração das Terras Raras (Er, Ho, Dy, Tb, Eu, Sm, Pr e Ce). Condições: tart 2,0 mM/ en 2,0 mM/ pH 3,5/ duas colunas.....	102
FIGURA III.26. Curvas de Calibração da Terras Raras (Lu, Yb, Tm, Y, Gd, Nd). Condições: tart. 2,0 mM/ en 2,0 mM/ pH 3,5 mM.....	103
FIGURA III.27. Curvas de Calibração das Terras Raras(La) Condições: tart 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 3,5 ou	

	página
	tart 3,0 mM/en 3,0 mM/pH 3,5 e, duas colunas..... 104
FIGURA III.28. Curvas de Calibração das Terras Raras (Nd, Pr, Ce, La). Condições: tart 2,0mM/ en 2,0 mM/ pH 4,5/ duas colunas.....	105
FIGURA III.29. Curvas de Calibração das Terras Raras Pesadas. Condições: HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/ pH 4,5/ duas Colunas.....	106
FIGURA III.30. Curvas de Calibração das Terras Raras Pesadas. Condições:HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/ pH 3,5/ uma coluna.....	107
FIGURA III.31. Curvas de Calibração das Terras Raras Pesadas. Condições:HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/ pH 4,0 / uma coluna.....	108
FIGURA III.32. Curvas de Calibração das Terras Raras (Eu e Sm). Condições: HIBA 2,5 mM/ en 2,0 mM/ pH 4,0/ uma coluna.....	108
FIGURA III.33. Curvas de Calibração das Terras Raras Pesadas, Eu e Sm. Condições: HIBA 2,5 mM/ en 2,0 mM/ pH 4,5/ uma coluna.....	109
FIGURA III.34. Interferência de Ânions, Cátions e Complexantes na Determinação das Terras Raras.....	111
FIGURA III.35. Variação do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função da Concentração de Tartarato no Eluente. Condições:en 2,0 mM/pH 4,5/duas colunas.	120
FIGURA III.36. Variação do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função da Concentração de Tartarato no Eluente. Condições:en 2,0 mM/pH 4,5/duas colunas.	121
FIGURA III.37. Variação do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função do pH do Eluente. Condições: tart 2,0 mM/ en 2,0 mM/duas colunas.....	122
FIGURA III.38. Variação do Tempo de Retenção dos Metais Alcalino-Terrosos em Função da Concentra-	

	página
ção de Etilenodiamina no Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/ pH 4,5/ duas colunas.....	123
FIGURA III.39. Cromatograma dos Metais Alcalino-Terrosos Condições: tart 1,0mM/en 2,0 mM/pH 4,5/ duas colunas.....	124
FIGURA III.40. Cromatograma dos Metais Alcalino-Terrosos Condições:HIBA 1,5 mM/en 2,0 mM / pH 4,5/ duas colunas.....	124
FIGURA III.41. Curvas de Calibração para os Metais Alcalino-Terrosos. Condições: HIBA 2,5 mM/ en 2,0 mM / pH 4,5/ duas colunas....	125
FIGURA IV.1a. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Lantânio em Função da Concentração de Tartarato. Condições: en 2,0 mM / pH 4,5/ duas colunas.....	135
FIGURA IV.1b. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Cério em Função da Concentração de Tartarato. Condições: en 2,0 mM / pH 4,5/ duas colunas.....	135
FIGURA IV.1c. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Samário em Função da Concentração de Tartarato. Condições: en 2,0 mM / pH 4,5 / duas colunas.....	136
FIGURA IV.1d. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Neodímio em Função da Concentração de Tartarato. Condições: en 2,0 mM / pH 4,5 / duas colunas.....	137
FIGURA IV.1e. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Praseodímio em Função da Concentra- ção de Tartarato. Condições: en 2,0 mM / pH 4,5 / duas colunas.....	137
FIGURA IV.2a. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Lutécio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/ en 2,0 mM/ uma coluna.....	138
FIGURA IV.2b. Seletividade dos Pares de Terras Raras	

	página
com Itérbio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	138
FIGURA IV.2c. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Itrio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	139
FIGURA IV.2d. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Holmio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	139
FIGURA IV.2e. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Túlio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	140
FIGURA IV.2f. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Erbio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	140
FIGURA IV.2g. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Disprósio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	141
FIGURA IV.2h. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Térbio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	141
FIGURA IV.2i. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Gadolínio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	142
FIGURA IV.2j. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Samário em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	142
FIGURA IV.2k. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Európio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM / en 2,0 mM / uma coluna.....	143

	página
FIGURA IV.2L. Seletividade dos Pares de Terras Raras com Neodímio em Função do pH do Eluente. Condições: HIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM / uma coluna.....	143
FIGURA V.1. Curvas de Calibração do Gadolínio em Presença de Urânio.....	165
FIGURA V.2. Cromatograma do Gd em Presença de Urânio..	167
FIGURA V.3. Cromatograma dos Metais Alcalinos e Amônio.....	171
FIGURA V.4. Cromatograma dos Metais Alcalino-Terrosos.	171
FIGURA V.5. Curvas de Calibração para Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ e NH ₄ ⁺	174
FIGURA V.6. Curvas de Calibração Para Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ e NH ₄ ⁺	174
FIGURA V.7. Curvas de Calibração Para Mg, Ca, Sr e Ba.	175
FIGURA V.8. Equipamento para Pirohidrólise.....	199
FIGURA V.9. Cromatograma Típico de uma Separação de Ânions.....	199
FIGURA V.10. Cromatograma de uma Amostra de DUA após Separação por Pirohidrólise.....	199
FIGURA V.11. Curva de Calibração do Fosfato.....	208
FIGURA V.12. Cromatograma do H ₃ PO ₄ Industrial com Separação Prévia em Coluna Catiônica....	213
FIGURA V.13. Cromatograma do EDTA e EDTA ⁺ H ₃ PO ₄	213
FIGURA V.14. Curva de Calibração para o Nitrato (Método Espectrofotométrico).....	224
FIGURA V.15. Cromatograma do Nitrato em uma Amostra de Peróxido de Uranilo após Separação do Urânio (Solução Sulfúrica) por Troca Iônica.....	224
FIGURA V.16. Cromatograma do Nitrato em uma Amostra de Peróxido de Uranilo após Separação do Urânio (Solução Perclórica) por Troca Iônica.....	225
FIGURA V.17. Curva de Calibração para o Nitrato (Cromatografia de Íons).....	225

ABREVIACOES

- IC - cromatografia de ions (ion chromatography)
SCIC - cromatografia de ions com coluna simples
(single column ion chromatography)
SIC - cromatografia de ions com supressão
(suppressor ion chromatography)
BG - back ground
HPIC - cromatografia de ions de alta eficiência
(high performance ion chromatography)
HPICE- cromatografia de alta eficiência com exclusão
(high performance ion chromatography exclusion)
S/DVB- estireno/divinilbenzeno
MPIC - cromatografia de par iônico
(mobile phase ion chromatography)
HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência
(high pressure liquid chromatography)
Py - piridina
PDA.2 HCl - dicloridrato de 1,3 fenilenodiamina
tr - tempo de retenção
tm - tempo morto (tempo correspondente ao volume
morto)
ts - tempo de retenção real
R - resolução
 α - seletividade
K' - fator de separação
Kd - coeficiente de distribuição
Vs - volume da fase estacionária
Vn - volume da fase móvel
Cs - concentração do soluto na fase estacionária

C_m - concentração do soluto na fase móvel
S - Siemens (mho/cm)
k - condutância específica
j - condutância equivalente
c_m - concentração dos ions na amostra
c_t - equivalência total
en - etilenodiamina
tart - tartarato
PAR - 4,2-piridilazo-resorcinol
HIBA - ácido α -hidroxi-isobutírico
NTA - ácido nitrilotriacético
ASS - ácido sulfosalicílico
icp/aes- espectrometria de emissão por plasma
induzido
TBP - fosfato de tri-n-butila
HEDTA- ácido hidroxietilenodiaminotetraacético
Ln - lantanídeos
 ϵ_n - constante de estabilidade
TOA - tri (n-octil) amina
DEHPA- ácido di (2-etil-hexil)fosfórico
HPIC CS 1 - coluna com resina catiônica pelicular
sulfonada
HPIC AS 1 - coluna com resina aniônica pelicular
aminada
XAD - polímeros macroporosos de estireno/
divinil benzeno
PCB's- moléculas bifenílicas policloradas

n - número de pratos teóricos

enH^{2+} - etilenodiamina protonada

K_{m}^{en} - coeficiente de seletividade

r - fator de correlação linear

TISAB - ajustador da força iônica

(total ionic strength adjustor buffer)

diagrama do tipo "janela"- window diagram

α_m - fração do metal que existe como cátion livre

INTRODUÇÃO

A separação e determinação de íons orgânicos e inorgânicos, principalmente ânions⁽¹⁸⁾ e os lantanídeos entre os cátions, é muitas vezes um problema analítico complexo. A maioria dos métodos analíticos usados não satisfaz a todos os requisitos necessários, isto é, boa precisão e reprodutibilidade, limites de detecção e de seletividade baixos, rapidez, simplicidade de execução e baixo custo.

No caso dos lantanídeos, é difícil a determinação individual em matrizes ou misturas como também é difícil a determinação de traços de outras terras raras numa matriz de alta pureza (elemento ou óxido). Em muitos casos, sua determinação exige a separação de cada um dos lantanídeos, o que não é um procedimento químico simples por causa da semelhança de suas propriedades.

A técnica denominada cromatografia de íons (IC), proposta em 1975 por *Small, Stevens e Bauman*⁽¹³⁷⁾ possibilitou a resolução de muitos problemas relacionados com a determinação de íons em solução. Essa técnica combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutométrica que é ideal para acompanhar as separações, devido à sua resposta universal. A dependência linear do sinal condutométrico com a concentração do íon em estudo é observada, de um modo geral, num intervalo de concentração relativamente grande (0,01 a 100 ng/L) possibilitando determinar tanto micro- quanto macro-quantidades em uma mesma amostra. Alguns pesquisadores⁽¹⁵²⁾ discutem a linearidade das curvas de calibração nesse sistema.

Em vista das características da cromatografia de íons, procurou-se neste trabalho, como *principal objetivo*, estabelecer as condições que favoreçam a separação dos lantanídeos e sua determinação.

Paralelamente, estudou-se a aplicação dessa técnica para a determinação de alguns ânions (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) e cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), no controle da pureza de diversos materiais usados na indústria nuclear. A determinação desses íons é de grande interesse para conhecer seu teor em compostos de urânio que constituem produtos finais e, também, para acompanhar o processo de sua obtenção e de produtos intermediários. Sabe-se que a presença de certos microconstituintes, principalmente os elementos com alta seção de choque para a absorção de nêutrons, entre eles o lítio, diminui a eficiência do combustível nuclear. Outras impurezas, mesmo com seções de choque não muito altas, podem ser prejudiciais ao desempenho do combustível, quando seus teores no urânio forem de alguns décimos por cento ou mais. Há impurezas, como por exemplo o nitrogênio na forma de nitrato, cuja presença em compostos de urânio destinados ao processo nuclear é nociva sob vários aspectos: a) contribui para a corrosão dos fornos, devido à formação de óxidos nitrosos, quando o UO_3 é reduzido a UO_2 ; b) provoca a formação de nitreto de urânio; c) forma ^{14}C pela reação $^{14}N (n,p) ^{14}C$.

Estendeu-se o estudo da aplicação da cromatografia de íons à determinação de ânions (F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) em ácido fosfórico industrial, porque as rochas fosfatadas, usadas como matéria prima, contém urânio que pode ser aproveitado como sub-produto.

Na produção do ácido fosfórico por meio de ácido sulfúrico são solubilizados cerca de 80% do urânio existente nas rochas. Quando o ácido fosfórico é utilizado na produção de fertilizantes, todo o urânio acompanha o

fosfato, perdendo-se novamente no solo. Por esse motivo, é importante um tratamento prévio do ácido fosfórico para a recuperação da maior parte do urânio. Esse tratamento deve ser estabelecido em função da concentração do ácido e das impurezas nele existentes, o que exige um método analítico simples e rápido que possa ser usado em análises rotineiras.

Procurou-se, neste trabalho, explorar as possibilidades oferecidas pela técnica da cromatografia de ions e aplicá-las à solução de problemas analíticos relacionados à tecnologia nuclear.

Como o trabalho abrange vários tópicos, a parte experimental foi dividida em capítulos, onde se descreve a aplicação da técnica da cromatografia de ions para:

a) *Separação e determinação dos elementos lantanídicos e ítrio.*

b) *Separação e determinação de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} .*

c) *Separação e determinação de F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} .*

CAPÍTULO I

CROMATOGRAFIA DE ÍONS

I.1 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

A cromatografia de íons (IC) é uma técnica sensível e seletiva para a separação, detecção e quantificação de uma ou mais espécies iônicas em solução. Fundamenta-se no fenômeno de troca iônica, podendo usar apenas uma coluna simples ou duas colunas em série. No primeiro caso diz-se cromatografia de íons com coluna separadora simples (SCIC - Single Column Ion Chromatography) e no outro caso uma das colunas é dita supressora e a técnica é a cromatografia de íons com coluna supressora (SIC). A coluna *supressora* tem como função diminuir quimicamente a condutividade dos íons do eluente (supressão do sinal de fundo, "BG") que saem da coluna separadora e, ao mesmo tempo, converter as espécies de interesse numa forma mais condutiva, como ácidos ou bases, que são então monitorados pela célula condutométrica.

O cromatograma é obtido por meio de registrador e/ou integrador.

Os resultados quantitativos são obtidos por cálculo da área⁽³⁸⁾ ou altura do pico, que são proporcionais à concentração da espécie a ser determinada⁽³⁹⁾.

Um esquema da técnica para análise de cátions e outro para ânions é mostrado na Figura I.1.

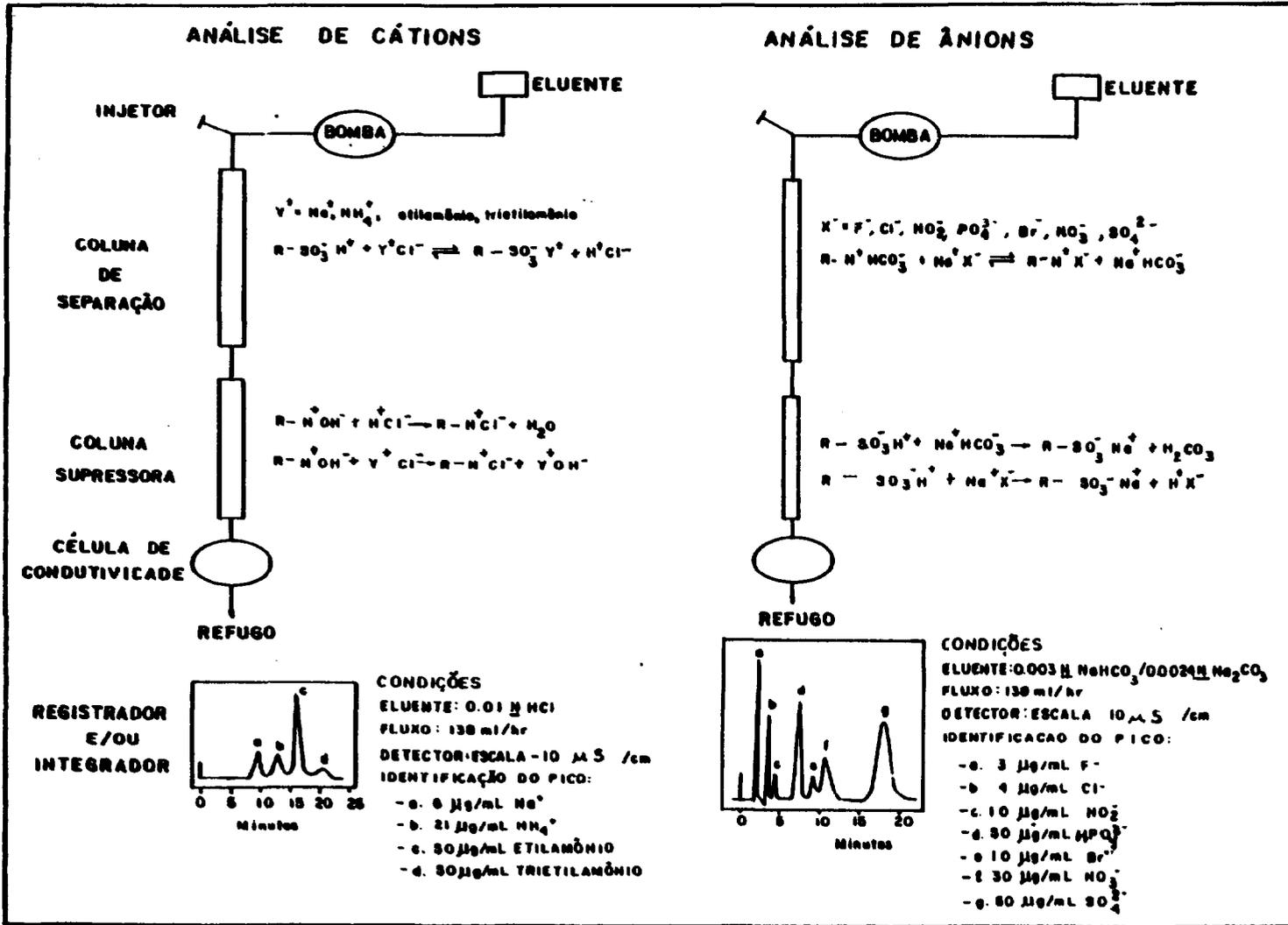


FIGURA 1.1 FLUXOGRAMA DA TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

Na sua forma básica o método é caracterizado por:

1. Um sistema de alta pressão no qual a fase móvel é bombeada através da coluna separadora;
2. Um injetor de amostra do tipo "loop";
3. Um sistema de troca iônica constituído por:
 - a) Uma coluna de separação contendo resina de troca iônica de superfície modificada, com baixa capacidade;
 - b) Uma coluna de supressão para reduzir o sinal de fundo do eluente;
4. Sistema de detecção condutométrica.

Os ânions fluoreto, cloreto, nitrito, fosfato, brometo, nitrato e sulfato, os metais alcalinos e o ion amônio foram os primeiros a serem determinados⁽¹³⁷⁾ utilizando coluna supressora e resina pelicular tipo latex.

Mais tarde, Gjerdere e Fritz⁽⁵⁹⁾ introduziram a chamada cromatografia de ions de coluna simples (SCIC) ou alternativamente " cromatografia de ions sem supressão". Essa designação foi dada a um sistema com apenas a coluna separadora e o uso de eluentes de baixa condutividade. Com isso, a técnica teve um grande avanço com respeito ao uso de diferentes tipos de eluentes^(32, 54, 81, 110, 131).

No sistema de cromatografia de ions sem supressão⁽⁵⁹⁾, a coluna analítica é ligada diretamente à célula condutométrica e exige-se, como pré-requisito, que o trocador tenha baixa capacidade de troca para que o eluente também tenha baixa força iônica e baixa condutividade. Para esse tipo de sistema desenvolveu-se a preparação de resinas macroporosas^(58, 55) de baixa capacidade (0,007 - 0,09 meq/g) com alto grau de cruzamento utilizando XAD-1 como substrato. O copolímero XAD-1 foi inicialmente clorometilado e depois sua superfície foi aminada com trietilamina/metanol. Como eluentes, são empregados os ácidos benzóico, ftálico ou sulfobenzóico na faixa de concentração de 0,1 a 0,4 mM.

Sistemas de separação e detecção alternativos têm sido desenvolvidos com a utilização de novos materiais de troca^(58,29,55) de gradientes de eluição, de colunas concentradoras⁽¹⁶⁰⁾ e de diferentes métodos de detecção como fotometria (UV/VIS direta ou com reação pós-coluna)^(24,40,62,110,136,162), amperometria⁽¹⁵⁰⁾, fluorescência⁽¹²⁹⁾, refratometria⁽¹⁰⁷⁾, radiometria⁽¹¹⁾, eletroquímica^(64,124,156), coulometria⁽⁵⁷⁾ e eletrodo sensível a íons⁽¹⁴⁶⁾.

Materiais trocadores à base de sílica também podem ser usados⁽⁷⁹⁾. Geralmente esses trocadores têm alta capacidade de troca (~1 meq/g), o que torna necessário o uso de eluentes com alta força iônica e detectores do tipo fotométrico ou amperométrico.

Na Figura I.2 tem-se a representação esquemática das duas técnicas de cromatografia de íons.

Os mais recentes desenvolvimentos sobre cromatografia de íons podem ser encontrados nas revisões de Shmuckler⁽¹²⁹⁾, Nickless⁽¹⁰⁴⁾, Shpigun e Zolotov⁽¹³⁴⁾, Weiss⁽¹⁵⁸⁾ e Wetzal⁽¹⁶¹⁾.

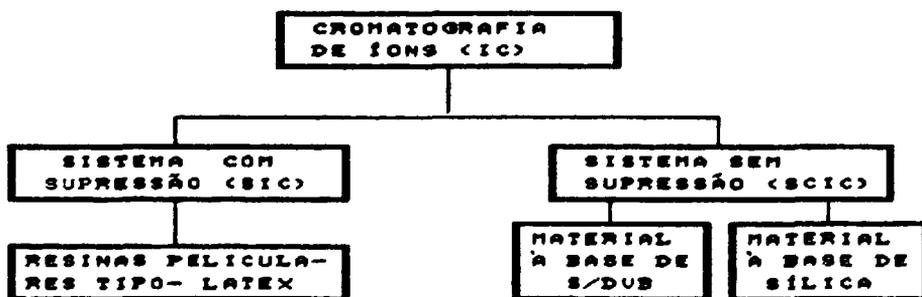


FIGURA I.2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DUAS TÉCNICAS DE CROMATOGRAFIA DE ÍONS

I.2 TIPOS DE CROMATOGRAFIA DE IONS (158)

Embora seja um tipo especial de cromatografia líquida, a cromatografia de ions abrange três tipos de separação:

a) Cromatografia de ions de alta eficiência (HPIC - "*High Performance Ion Chromatography*").

O princípio dessa técnica é o processo de troca iônica entre a fase móvel e o grupo iônico da fase estacionária. Para ions hidrofóbicos, em particular, o processo de adsorção também está envolvido.

O grupo funcional geralmente usado para a análise de ânions é um amônio quaternário. Para cátions, é frequentemente empregado o grupo sulfônico. Isto é, usam-se resinas catiônicas e aniônicas do tipo forte.

b) Cromatografia de ions de alta eficiência com exclusão (HPICE - "*High Performance Ion Chromatography Exclusion*").

Essa técnica envolve os processos de separação pelos fenômenos de exclusão por efeito estérico e por adsorção. A fase estacionária é totalmente sulfonada, usando-se resinas catiônicas (S/DVB estireno-divinilbenzeno) de alta capacidade de troca. HPICE é essencialmente usada para a determinação de ácidos orgânicos fracos na presença de ácidos totalmente dissociados.

c) Cromatografia de par iônico (MPIC - "*Mobile Phase Ion Chromatography*").

O processo predominante nessa técnica é a adsorção. A seletividade da coluna é determinada pela fase

móvel à qual são adicionados modificadores orgânicos e inorgânicos e um reagente que contribui para a formação do par iônico "ion-pair". A fase estacionária é constituída por um polímero macroporoso do tipo S/DVB, não polar, isto é, sem grupos ionogênicos.

Em geral, em trabalhos de química analítica já são conhecidos a natureza do íon (inorgânico ou orgânico), sua hidrofobicidade e sua constante de dissociação. Com essas informações pode-se, com auxílio do diagrama da Figura I.3, ter uma orientação para a escolha da fase estacionária e do sistema de detecção a ser usado.

A vantagem da cromatografia de íons comparada com a cromatografia líquida de alta eficiência é a estabilidade da fase estacionária empregada. O copolímero S/DVB usado como material suporte em IC tem elevada estabilidade aos ácidos e às bases fortes e é menos afetado por matrizes complexas do que o material à base de sílica utilizado em HPLC.

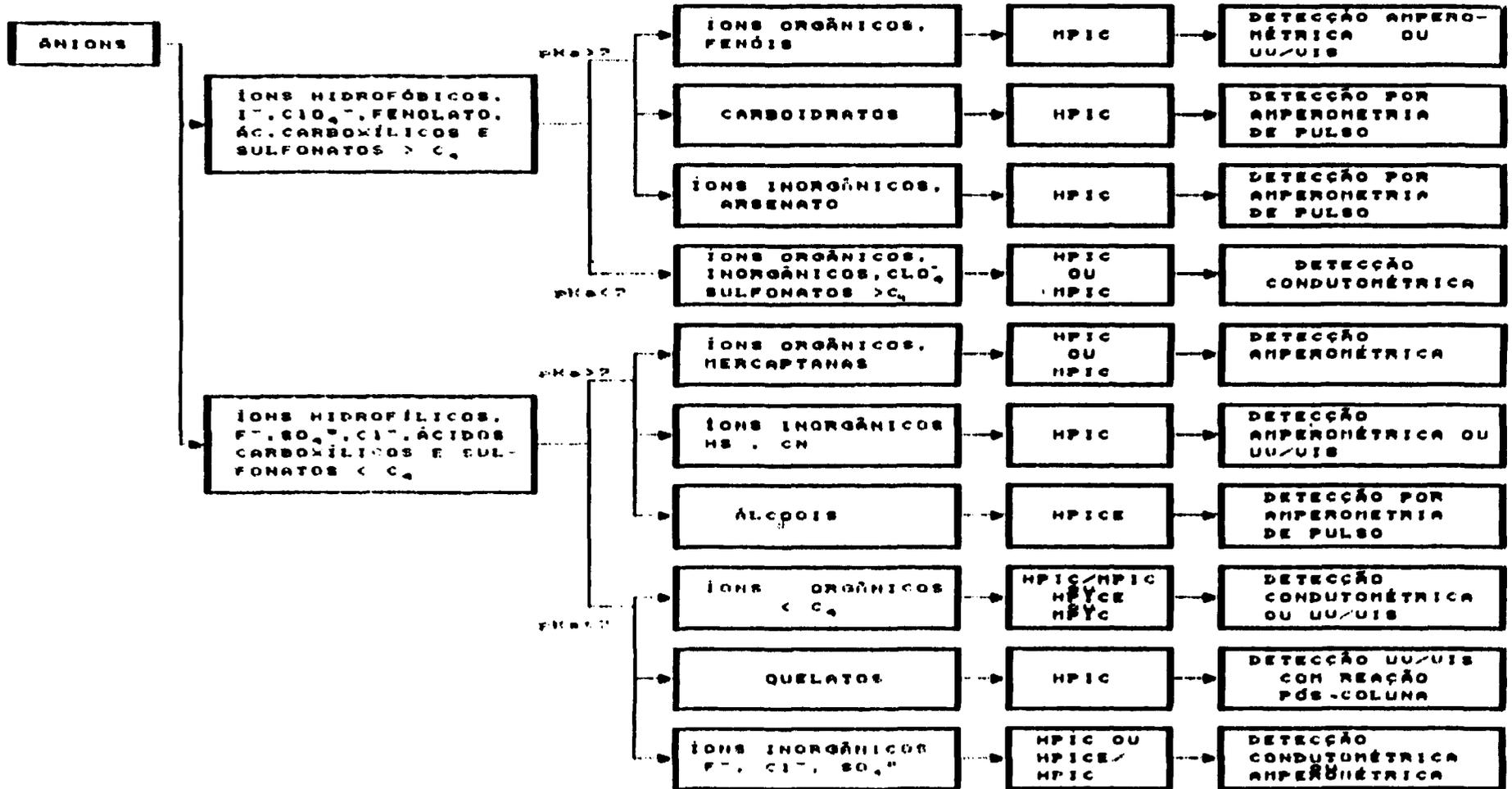
I.3 CROMATOGRAFIA DE ÍONS COM SUPRESSÃO E DETECÇÃO CONDUTOMÉTRICA

Na determinação de cátions, como por exemplo dos metais alcalinos, usa-se na coluna separadora um trocador catiônico do tipo forte, de baixa capacidade, na forma H^+ e um trocador aniônico do tipo forte de alta capacidade, na forma OH^- , na coluna supressora. O eluente é uma solução diluída de HCl ou HNO_3 .

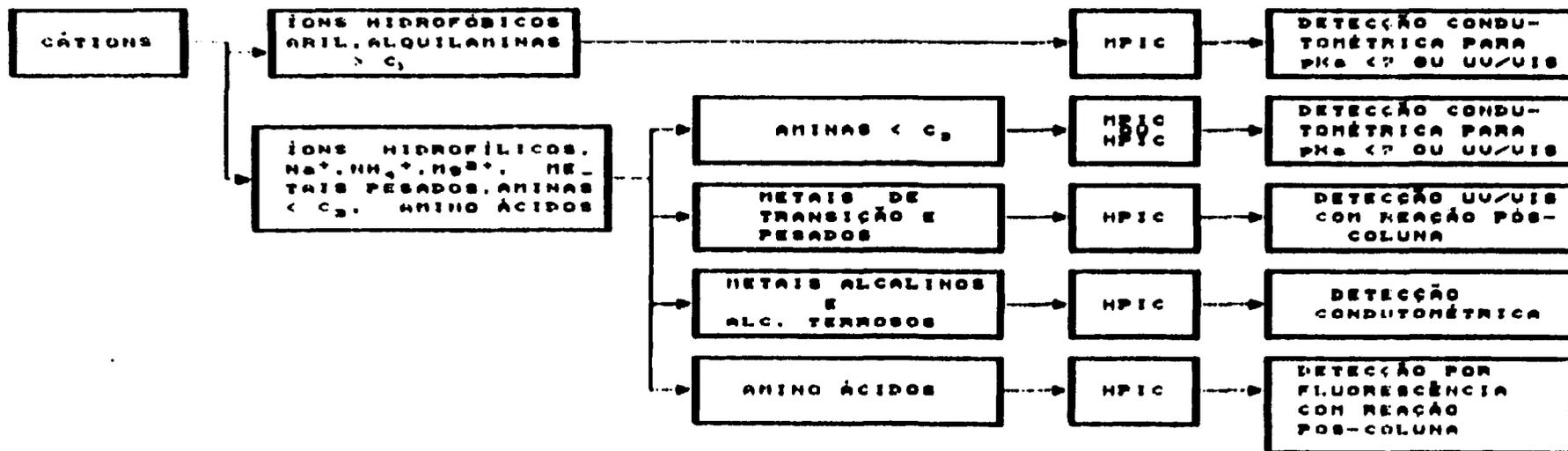
Os íons separados na primeira coluna entram na segunda onde ocorre a troca dos íons cloreto pelos íons hidroxila e estes reagem com os íons de hidrogênio do eluente. Assim, o sinal da condutividade elétrica do eluente é reduzido e os hidróxidos dos metais alcalinos entram no

FIGURA 1.3

Diagrama geral para selecionar as condições adequadas de separação e determinação de íons para determinados problemas analíticos (158)



Continuação da Figura 1.3



HPIC : "High Performance Ion Chromatography"
 HPICE : "High Performance Ion Chromatography Evolution"
 HPIC : "Mobile Phase Ion Chromatography"

detector com uma condutividade de fundo (BG) correspondente à da água desionizada.

Para a determinação de ânions usa-se, frequentemente, um trocador aniônico de base forte, de baixa capacidade, na forma HCO_3^- , na coluna separadora e um trocador catiônico do tipo forte, de alta capacidade, na forma H^+ na coluna supressora. Neste caso, o eluente é uma solução de NaHCO_3 / Na_2CO_3 e os ânions separados são detectados na forma de seus ácidos fortes em uma solução cuja condutividade de fundo é a de uma solução de H_2CO_3 (praticamente não-dissociado, $\text{p}K_1 = 6,35$). As equações desse processo de separação encontram-se na Figura I.1.

I.3.1 LIMITAÇÕES DA TÉCNICA

Uma limitação da cromatografia de íons com detecção condutométrica é a impossibilidade de determinar diretamente cátions e ânions cujos ácidos ou bases conjugados têm valores de $\text{p}K$ maiores que 7. Isso acontece devido aos baixos valores da condutividade elétrica das soluções de tais ácidos e bases. É praticamente impossível sua detecção por condutometria mesmo em uma solução cuja condutividade de fundo seja semelhante à da água desionizada.

Outra limitação da técnica é o requisito de regeneração periódica da coluna supressora. O número de amostras que podem ser analisadas entre duas regenerações é determinado pela equação:

$$N = (V_b \cdot C_b) / (V_m \cdot C_m \cdot K_x \gamma) \quad (I.1)$$

onde:

V_b e V_a são, respectivamente, os volumes das colunas de supressão e de separação;

C_b e C_a são as capacidades específicas das resinas em meq/g nas colunas de supressão e de separação, respectivamente;

K_{xY} é o coeficiente de seletividade do ion X^- (na série a ser analisada) de maior afinidade pela resina de separação em relação ao ion do eluente.

A razão V_b/V_a precisa ser próxima da unidade para que não se altere a resolução obtida na coluna de separação. A razão C_b/C_a deve ser a maior possível para que se opere a coluna supressora durante o maior tempo. Dessa forma, devem-se utilizar resinas de baixa capacidade (0,01 a 0,1 meq/g) na coluna separadora e resinas de alta capacidade (3 - 5 meq/g) na coluna supressora. O tempo de operação da coluna supressora é tanto maior quanto menor o coeficiente K_{xY} . Finalmente, o ion eluente deve formar, na coluna supressora, uma espécie de baixa condutividade. Conseqüentemente, a escolha do eluente é limitada não só pela coluna de separação, mas também pela coluna supressora.

I.4 RESINAS DE TROCA IÔNICA

A parte mais importante da cromatografia é a coluna analítica. A seleção da fase estacionária, bem como dos parâmetros cromatográficos, determina a qualidade da análise. A alta eficiência de separação na cromatografia de ions é devida às propriedades das resinas de separação.

I.4.1 RESINAS ANIÔNICAS

Há três tipos de resinas aniônicas:

a) Resinas de troca aniônica pelicular

Essas resinas, usadas na coluna de separação, são copolímeros de estireno e divinilbenzeno de superfície modificada, com tamanho de 40 a 60 μm . São compostas de uma parte interna inerte, mecanicamente estável (*coração*), recoberta por um filme de grupo sulfônico (10 a 25 μm) e partículas de latex totalmente aminadas com diâmetro de 0,1 μm e grupo funcional de troca $-\text{N}^+\text{R}_3$ (Figura I.4). São também conhecidas como resinas de troca iônica superficial, de superfície modificada ou pelicular⁽¹⁵⁾. A difusão na resina é determinada pelo tamanho da partícula de latex e pelo grau da superfície sulfonada. Essas resinas são estáveis em intervalo de pH de 0 a 14.

b) Resinas Macroporosas de Superfície Aminada

São trocadores aniônicos que utilizam XAD-1 como base. São estáveis num intervalo de pH de 0 a 14 e análogas às resinas do tipo pelicular recobertas por latex.

c) Sílicas de superfície porosa

Uma das marcas comerciais desse tipo de trocador é Vydac 302, que é semelhante às resinas microporosas tipo gel. A desvantagem desse trocador é a restrição de trabalho na região de pH que vai apenas de 2 a 7.

I.4.2 RESINAS CATIONICAS PELICULARES

Essas resinas de troca cationica possuem a mesma estrutura básica das resinas de troca aniônica pelicular, isto é, uma base inerte, mas com a superfície sulfonada (Figura I.5) para a troca de cátions. Como a base da resina cationica é fortemente hidrofóbica, a difusão de espécies altamente dissociadas e hidratadas (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) na resina pode ser considerada desprezível. Consequentemente, os

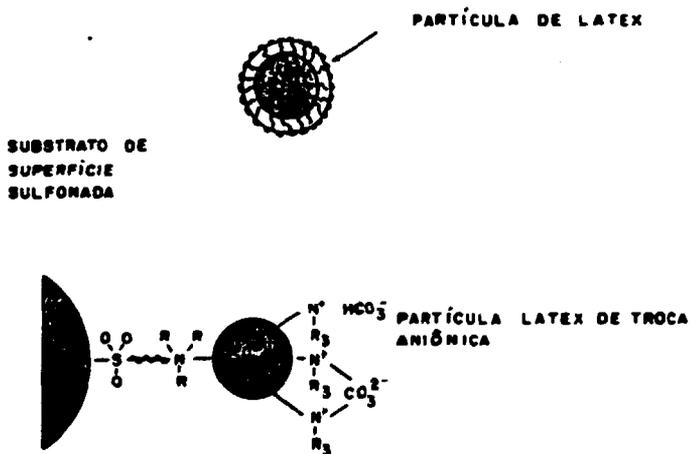


FIG. 1.4. ESTRUTURA DE UMA RESINA DE TROCA ANIÔNICA COM PARTICULA LATEX

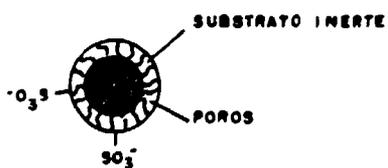


FIG. 1.5. ESQUEMA DE UMA RESINA DE TROCA CATIÔNICA DE SUPERFÍCIE SULFONADA.

caminhos de difusão são curtos e a eficiência é alta, quando comparada com a dos trocadores convencionais.

O material apresenta boa estabilidade, podendo-se trabalhar num intervalo de pH de 0 a 14 e sob alta pressão.

I.4.3 RESINAS PARA COLUNA SUPRESSORA

As resinas utilizadas nas colunas supressoras são completamente sulfonadas (catiônicas) ou aminadas (aniônicas) e possuem alta capacidade, como por exemplo, a DOWEX 1 x10. Essas resinas são caracterizadas por sua alta área superficial (200 a 500m²/g) e rigidez estrutural. São formadas por partículas pequenas (40-60 μm) e possuem alto grau de cruzamento (8 - 10 %). Essas resinas têm boa estabilidade mecânica e o seu alto grau de cruzamento evita problemas de inchamento.

Além das desvantagens da regeneração periódica, a resina da coluna supressora para a determinação de cátions é usada na forma OH⁻, o que impede a injeção de determinados cátions, que precipitam como hidróxidos no leito da coluna.

I.4.3.1 SUPRESSOR DE FIBRA

Um novo sistema de supressão veio aliviar o problema da regeneração periódica. Nesse sistema um tubo com membrana semipermeável (fibra) é usado como supressor. Nas paredes do tubo, na análise de ânions, passam somente os íons H⁺ e Na⁺ (158).

O eluente passa através do interior da fibra que é empacotada com grãos inertes. Uma solução regeneradora de ácido diluído passa pelo eluente em contracorrente, em contato com o exterior da fibra. O fluxo é gravitacional e depende, portanto, da diferença de altura entre o reservatório e a coluna de supressão.

Para a regeneração contínua do supressor de fibra usa-se uma solução de H_2SO_4 12,5 mM, num fluxo de 2 a 3 mL/min⁽¹⁵⁰⁾; obtém-se uma condutividade de fundo de 15 a 25 $\mu\text{S/cm}$, que é praticamente a mesma que se obtém pelo uso da coluna supressora e como eluente uma solução de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (2,8 mM / 2,2 mM).

1.5 ELUENTES

Os eluentes para a cromatografia de ions são divididos em duas categorias: eluentes para detecção com supressão e sem supressão.

As características comuns aos dois tipos de eluentes são: as afinidades do eluente e da amostra pela fase estacionária devem ser semelhantes; o produto de supressão do ion do eluente deve ser uma espécie com baixa condutividade ou o próprio eluente deve ter baixa condutividade.

1.5.1 ELUENTES PARA CROMATOGRAFIA DE IONS COM SUPRESSAO

a) Eluente para cromatografia de ânions

Na Tabela I.1 apresentam-se os eluentes mais usados para a determinação de ânions e as graduações de suas respectivas forças iônicas.

As soluções usadas com maior frequência são a de NaHCO_3 ou mistura desta com a de Na_2CO_3 (42, 84, 87, 114, 115, 117). Variando a mistura pode-se variar a força iônica do eluente, aumentando a seletividade do sistema. O uso de eluentes tamponados evita a reversão de seletividade do sistema em função da variação da concentração do eluente.

TABELA I.1

ELUENTES PARA A DETERMINAÇÃO DE ANIONS: (134, 158)

ELUENTE	ÍON DE ELUIÇÃO	PRODUTO DA REAÇÃO DE SUPRESSÃO
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	H_3BO_3
NaOH	OH^-	H_2O
NaHCO_3	HCO_3^-	H_2CO_3
$\text{NaHCO}_3/$ Na_2CO_3	$\text{HCO}_3^-/$ CO_3^{2-}	H_2CO_3
NaI	I^-	AgI

TABELA I.2

ELUENTES PARA A DETERMINAÇÃO DE CÁTIONS

ELUENTE	ÍON DE ELUIÇÃO	RESINA SUPRESSORA	PRODUTO DA REAÇÃO DE SUPRESSÃO
HCl	H^+	R-OH	H_2O
HNO_3	H^+	R-OH	H_2O
piridina/ HCl	pyH^+	R-OH	$\text{H}_2\text{O} + \text{py} (\text{pK} = 8.62)$
p-fenileno- diamina.2 HCl	PDAH_2^{2+}	R-OH	$\text{H}_2\text{O} - \text{PDA}$
AgNO_3	Ag^+	R-Cl	AgCl
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Ba^{2+}	R_2SO_4	BaSO_4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Pb^{2+}	R_2SO_4	PbSO_4

No sistema $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ tem-se:



Devido ao equilíbrio, a razão $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$ será variável se o pH do sistema for variado com a adição de hidróxido de sódio ou de ácidos bórico ou perclórico.

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{I.3})$$

Se a força iônica do eluente for mantida constante e o pH variar com a adição de hidróxido ou de ácido, o tempo de retenção das espécies também variará.

A concentração do eluente e seu pH são os fatores mais importantes na determinação do tempo de retenção das espécies.

b) Eluentes para a cromatografia de cátions.

Os eluentes mais comuns usados para a determinação de cátions estão relacionados na Tabela I.2.

Os eluentes estão divididos em três grupos de acordo com sua afinidade pela resina de separação.

As soluções de ácidos minerais (HCl , HNO_3) pertencem ao primeiro grupo visto que o íon hidrogênio tem baixa afinidade pelos trocadores de superfície sulfonada. Eluentes iônicos desse tipo são usados para separar cátions pouco retidos como Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ (116).

Soluções com Py/HCl (piridina/ HCl) e $\text{PDA}-2\text{HCl}$ (dicloridrato de 1,3 fenilenodiamina), AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ fazem parte do segundo grupo de eluentes.

Os íons PyH^+ , PDANH_2^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , têm mais afinidade pela resina da coluna separadora do que os íons

H⁺. Dessa forma, esses eluentes são usados para a determinação dos cátions alcalino-terrosos (67, 136).

As soluções que contém Ba²⁺ e Pb²⁺ pertencem ao terceiro grupo de eluentes. Elas possuem maior afinidade pela resina da coluna de separação do que os outros ions listados. Com eluentes deste tipo é possível separar não só elementos alcalino-terrosos mas, também, alguns dos elementos de transição(106). A desvantagem desses eluentes é a complexidade da regeneração da resina, sobrando um residuo constituído de sulfato de bário e sulfato de chumbo, além da grande flutuação da linha de base.

A cromatografia de ions quando usada para a determinação de cátions é caracterizada pelo seu baixo limite de detecção (10⁻³ a 10⁻² µg/mL) e alta reprodutibilidade (desvio padrão relativo da ordem de 5%).

I.5.2 ELUENTES PARA CROMATOGRAFIA DE ÍONS SEM SUPRESSÃO

Encontram-se na literatura vários trabalhos indicando a determinação de ions sem o uso da coluna supressora (58, 59, 73, 82).

As vantagens dessa variante do método usual são: diminuição do volume morto do sistema com aumento da eficiência de separação cromatográfica; possibilidade de utilizar maior número de eluentes; limites de detecção mais baixos para cátions e ânions de ácidos e bases fracos.

Ao mesmo tempo, aparece uma séria desvantagem que é o aumento do sinal de condutividade de fundo do eluente e com isso ocorre a diminuição do limite de detecção dos ions e aumento na flutuação da linha de base.

A escolha do eluente depende do detector a ser usado. Por exemplo, o nível de ruído da linha base é função da concentração do eluente tanto para o detector de condutividade quanto para a detecção ultra-violeta indireta.

Para minimizar o ruído da linha de base deve-se levar a condutividade do eluente a um valor mínimo, diminuindo a sua concentração, usando um eluente que tenha maior afinidade pela resina ou usando colunas com capacidade muito baixa.

Os eluentes mais usados nesse tipo de cromatografia são soluções diluídas de ácido ftálico, benzoato ou ftalato de potássio, sulfobenzoato de amônio, perclorato e malonato de sódio, formiato e acetato de amônio e citrato de potássio^(54, 58, 59).

Os trocadores iônicos utilizados na cromatografia de ions sem supressão são, por exemplo, do tipo XAD-1, previamente tratados^(54, 55), Vydac-301⁽⁵⁹⁾ e sílica com a superfície modificada por uma resina poliamida. A capacidade desses materiais trocadores é bem mais baixa (0,007-0,07 meq/g) que aquelas dos trocadores utilizados nos sistemas com supressão.

A cromatografia de ions sem supressão é usada principalmente para a determinação de ânions, sendo possível determinar cloreto, nitrato e sulfato com limites de detecção de 0,5 a 1,25 µg/mL⁽¹⁶¹⁾. Outros ânions também foram determinados como bicarbonato, acetato, nitrito⁽⁶⁶⁾ e brometo, iodeto e tiocianato^(58, 167).

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos podem ser determinados pela diminuição do sinal condutométrico⁽⁵⁴⁾. O eluente utilizado para a separação de Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺ e Cs⁺ foi uma solução de ácido nítrico 1,5 mM e uma

solução de nitrato de etilenodiamina 1,0 mM para Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (54)

Com a realização de determinações que utilizam picos negativos, aumentou o interesse pelo estudo de ácidos cujos pK's são maiores que 7.

A sensibilidade da cromatografia sem supressão é determinada pela diferença entre a condutividade dos ions presentes na amostra e no eluente⁽⁹⁰⁾.

I.6 PARÂMETROS CROMATOGRAFICOS^(33, 158)

I.6.1 TERMINOLOGIA

A representação de um cromatograma típico tem, geralmente, uma forma similar àquela mostrada na Figura I.6, no qual se identifica a resolução de duas espécies presentes em uma mistura.

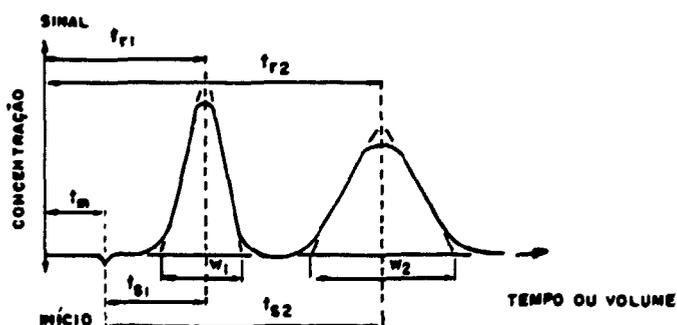


FIG. I.6. PARÂMETROS CROMATOGRAFICOS

Para um ion qualquer, o tempo decorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico de sua eluição é denominado tempo de retenção (t_r).

Tempo morto, t_m , é o tempo necessário para que o composto que não interage com a fase estacionária saia da coluna. Costuma-se, às vezes, relacioná-lo com o volume

morto. O tempo morto pode ser identificado a partir do pequeno pico que aparece abaixo da linha de base, conhecido como "dip".

"Dip" é a depressão (pico negativo) (109) originada na eluição de água pura, visto nos cromatogramas obtidos pela técnica de cromatografia de ions.

Tempo de retenção real (t_m) é a diferença entre o tempo de retenção e o tempo morto.

$$t_m = t_r - t_m \quad (I.4)$$

A forma da curva é geralmente a de uma gaussiana, raramente perfeita, apresentando uma assimetria, conhecida como efeito de cauda. Esse efeito é observado, principalmente, nos processos de adsorção e é caracterizado por um aumento rápido no sinal do detector seguido de uma diminuição lenta.

I.6.2 PARÂMETROS PARA a AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO.

a) Resolução.

O objetivo da cromatografia é separar os componentes da amostra, de acordo com sua migração ao longo da coluna, obtendo-se, na detecção, picos separados.

A resolução "R" entre dois picos é definida como:

$$R = (t_{r2} - t_{r1}) / ((W_1 + W_2) / 2) = 2\Delta t_r / W_1 + W_2 \quad (I.5)$$

onde:

t_{r1} e t_{r2} são os tempos de retenção para as espécies 1 e 2, respectivamente;

W_1 e W_2 são as larguras dos picos nas bases. Essa largura é a distância entre as intersecções das retas tangentes às linhas laterais do pico com a linha de base.

Na Figura I.6 mostram-se esses parâmetros que podem ser obtidos diretamente no cromatograma.

Para que os dois componentes sejam separados e os picos identificados, "R" deve ser no mínimo igual a 0,5. Uma separação completa é obtida quando R=1,5. Muitas vezes é preferível perder na resolução e diminuir o tempo de análise.

b) SELETIVIDADE

A seletividade α é dada pela razão dos tempos de retenção real dos dois analitos e é a medida da separação relativa de dois componentes.

$$\alpha = t_{r2} / t_{r1} = (t_{r2} - t_m) / (t_{r1} - t_m) \quad (I.6)$$

c) FATOR CAPACIDADE

O fator capacidade, K' , é dado pelo produto da razão dos volumes da fase estacionária e da fase móvel e pelo coeficiente de distribuição.

$$K' = K_d \cdot (V_s/V_m) = (C_s/C_m) / (V_m/V_s) \\ = (t_r - t_m) / t_m = t_m/t_m \quad (I.7)$$

onde:

K_d = coeficiente de distribuição

V_s = volume de fase estacionária

V_m = volume de fase móvel

C_s = concentração do soluto na fase estacionária

C_m = concentração do soluto na fase móvel.

Valores pequenos de K' significam que a espécie é eluída com um volume próximo do volume morto, sendo a separação pobre. Valores grandes de K' indicam maior tempo de análise, com aparecimento de picos largos e diminuição da sensibilidade.

I.6.3 OTIMIZAÇÃO DA RESOLUÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE IONS SEM SUPRESSÃO.

Como em toda técnica cromatográfica, para se ter uma utilização efetiva do processo, deve-se fazer a caracterização precisa do tempo de retenção dos analitos e a identificação das variáveis que afetam as características da retenção relativa dos analitos.

É de interesse, no desenvolvimento do processo, a otimização da resolução da cromatografia de íons em função de um tempo mínimo de análise.

O conceito de diagrama do tipo "janela" tem sido utilizado para definir as condições ótimas em cromatografia gasosa^(21, 22), HPLC^(23, 24), e tem sido aplicado também em cromatografia de íons^(25, 26, 27).

Por convenção, o diagrama expressa a relação entre a retenção característica de dois analitos e a variável operacional do sistema cromatográfico. Nesse estudo a relação é a razão relativa reduzida (seletividade) a qual foi definida como:

$$\alpha = (t_{r2} - t_m) / (t_{r1} - t_m) \quad (I.6)$$

onde t_{r2} e t_{r1} são os tempos de retenção dos analitos 1 e 2, respectivamente, e t_m é o tempo morto, obtidos no cromatograma.

A variável operacional é a composição do eluente e seu pH. Tem-se, dessa forma, perfis de iso-pH e de iso concentração do eluente.

Quando α for igual a 1,0, os picos são sobrepostos. Se $t_{r2} > t_{r1}$, α aumenta e a separação relativa dos picos aumenta também. Como as variações de " α " e dos parâmetros operacionais são grandes, utilizam-se, nos diagramas, os valores dos logaritmos das variáveis.

A posição da linha de base (ou linha de fundo) do diagrama indica se o par tem resolução muito pobre e a linha do topo indica o par com ótima resolução. Como consequência, a linha de fundo limita a otimização em termos de resolução, enquanto o topo a limita em termos do tempo de análise.

I.7. PICOS CROMATOGRAFICOS NEGATIVOS

Na cromatografia de cátions sem supressão, quando se injeta uma amostra contendo vários cátions (S^+ , S_1^+ , S_2^+ , S_3^+ , etc.) e um ânion comum (S^-), os cátions são absorvidos pelo trocador e uma quantidade equivalente do cátion do trocador (E^+) vai para a solução. O cátion E^+ e o ânion S^- passam através da coluna e do detetor. Se a concentração iônica total da amostra for muito maior que a do eluente, tem-se um pseudo-pico positivo; se essa concentração for muito mais baixa que a do eluente, tem-se um pseudo pico-negativo.

Depois que a amostra passa através da coluna a linha de base retorna a posição referente ao eluente sozinho. Entretanto, os cátions da amostra movem-se gradualmente empurrando o cátion trocado pelo efeito da ação das massas.

Se os cátions da amostra têm uma condutância equivalente mais baixa que os cátions do eluente, quando uma banda do soluto passa através do detetor, a condutância terá um valor menor e, conseqüentemente, forma-se um pico negativo.

Segundo Fritz⁽⁵⁴⁾ isso pode ser explicado com algumas equações.

A condutância específica dos sais, k (S/cm) é dada pela equação:

$$k = ((j_{s+} + j_{s-}) c_s + (j_{x+} + j_{x-}) c_x) / 10^9 \quad (I.8)$$

Onde:

j é a condutância equivalente (S .cm² / equiv.) do ion;

c_s e c_x são as concentrações expressas em equivalente/L dos ions na amostra e no eluente, respectivamente;

Os sinais + ou - denotam a carga do ion.

A alteração na condutância, quando a banda do eluido passa através do detector, resulta da troca de alguns dos cátions do eluente por cátions da amostra embora a equivalencia total(C_t) permaneça constante.

A condutância k' do cátion quando $c_s = 0$ é dada por:

$$k' = j_x C_t / 10^9 \quad (I.10)$$

A condutância k'' do cátion, quando a banda do soluto é eluida é dada pela equação:

$$k'' = (j_x C_t) / 10^9 + (j_s - j_x) c_s / 10^9 \quad (I.11)$$

Subtraindo a equação I.10 da I.11 tem-se a diferença na condutância :

$$k'' - k' = (j_s - j_x) c_s / 10^9 \quad (I.12)$$

Quando no sistema usado a condutância equivalente do eluente catiônico (H^+ ou en - etilenodiamina) é significativamente maior do que a dos cátions do soluto (Na^+ , Ca^{++} , etc), a equação I.12 mostra que a condutância

diminui quando a banda da amostra é eluída e que a diminuição é proporcional à concentração do soluto na amostra.

I.8 APLICAÇÃO

Nickless⁽¹⁰⁴⁾ fez uma revisão sobre a determinação de traços de metais por cromatografia de um modo geral, incluindo cromatografia gasosa, líquida de alta eficiência, de ions e de troca iônica.

A técnica de cromatografia de ions é aplicada principalmente nas áreas de análise de água^(65, 93, 101), indústria de semicondutores⁽⁸⁴⁾, indústria de galvanoplastia^(42, 134), agricultura⁽¹⁹⁾, geração de energia⁽¹⁴³⁾, indústria química^(24, 35, 68, 115, 138, 157), geologia^(48, 49), ambiental⁽⁶⁵⁾, indústria petroquímica⁽¹²⁴⁾ e indústria nuclear^(89, 114, 116, 117).

As diferentes áreas de aplicação e um exemplo analítico são mostrados na Tabela I.3.

Os metais alcalinos têm sido determinados por meio de medidas condutométricas^(106, 116). Os metais de transição e as terras raras têm sido, geralmente, detectados por reação pós-coluna com 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) ou arsenazo I, respectivamente^(97, 140). Uma solução de lactato de sódio de pH 4,5 separa Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} e, com uma solução de ácido α -hidroxi-isobutírico (HIBA) com gradiente de concentração, separam-se as terras raras⁽¹³¹⁾.

Nordmeyer e colaboradores⁽¹⁰⁶⁾ descrevem o uso dos eluentes $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2$ e $Pb(NO_3)_2$ os quais são suprimidos com uma coluna supressora na forma SO_4^{2-} formando sulfatos insolúveis, para a separação e determinação de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} .

TABELA I.3

AREAS DE APLICAÇÃO DA IC E EXEMPLOS ANALITICOS

APLICAÇÃO	EXEMPLO	REFERENCIA
análise de águas	determinação de ácidos inorgânicos em águas de processo, de lavagem, efluentes, aerossóis e águas em geral.	35, 81, 101, 138, 143
Indústrias Químicas	determinação de cloreto em hidróxido de sódio.	138
	determinação de cloreto, nitrato e sulfato em ácidos fosfórico e sulfúrico; determinação da concentração de ácidos HF/HNO ₃ /H ₂ SO ₄ em misturas.	24, 25, 42, 115
solventes	determinação de dibutilfosfato e monobutilfosfato em fosfato de tri-n-butila;	89
	determinação de hetero-átomos (F-, Cl-) em moléculas orgânicas	35
amostras geológicas	determinação de ânions em rochas e solos após separação pirotólítica ou por combustão	48, 49
indústria petroquímica (envenenamento ambiental)	determinação de compostos com S, CN- metais pesados, ânions inorgânicos e arsênio	124
semicondutores	determinação de cloreto em sulfato de cálcio dopado com cloreto	84
metalurgia (aço inoxidável)	determinação de metais de transição após reação com PAR determinação de sulfito, sulfato e tiosulfato com gradiente de eluição e detecção condutométrica.	28

Wiberly (164) separou os metais alcalino-terrosos com uma solução de $Zn(NO_3)_2/HNO_3$ utilizando coluna separadora tanto de cátions como de ânions. O zinco é removido da coluna supressora de base forte ($Zn(OH)_2$) com solução de NaOH, formando $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Comparando-se com os eluentes do trabalho anterior (166), a coluna supressora é mais facilmente regenerada. Outra vantagem é que o zinco forma um complexo estável, diferente daquele com metafenileno diamina que se torna escuro e também escurece a coluna supressora.

Buechele e Rentter (24) utilizaram $ZnCl_2/HCl$ como eluente para a separação e determinação de etilenodiamina em solução aquosa com coluna separadora catiônica e coluna supressora, uma vez que foi observado que o íon cloreto causa menor degradação na coluna supressora. O pico foi confirmado por meio de cromatografia de fase gasosa/espectrometria de massa. O quelato $[Zn-(NH_2-CH_2-CH_2-NH_2)]^{2+}$ é formado com o eluente, sendo Zn^{2+} retido na coluna supressora, o HCl suprimido pelo OH^- da resina, e a etilenodiamina entra no detector diluída em água desionizada.

Durante a separação de ânions em sistemas sem supressão, usando hidrogenoftalato de potássio como eluente e coluna de separação com resina aniônica, foi observado (73) que certos cátions (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) são retidos e interagem com a resina com tempos de retenção similares aos dos ânions. Os íons Fe^{3+} , Al^{3+} e Hg^{2+} são fortemente retidos e não são eluídos.

Yamamoto e outros (167) determinaram simultaneamente os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} e os ânions Cl^- , $H_2PO_4^-$, NO_2^- e SO_4^{2-} por cromatografia de íons sem supressão utilizando EDTA como eluente e coluna contendo resina aniônica à base de sílica com capacidade 0,1 meq/g. Os íons metálicos (M^{2+}) formam um quelato $M(EDTA)^{2-}$ em pH 8,0. A solução desse quelato aniônico tem condutividade menor que a do eluente, dando picos negativos, enquanto que os ânions dão picos positivos.

I.9 SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS LANTANÍDIOS POR HPLC E IC

A detecção das terras raras durante a separação cromatográfica foi inovada por Story e Fritz⁽¹⁶⁶⁾ que separaram os 13 elementos, utilizando DOWEX 50W-X 8, HIBA 0,4 M e detecção com PAR, sem necessidade de coletar frações e sem usar radioisótopos. A separação levou cerca de 4 horas sendo que Nd, Pr e La não foram quantificados.

Elchuck e Cassidy⁽¹⁶⁵⁾ descreveram uma das separações mais elegantes das 13 terras raras e itrio. Estes autores utilizaram trocadores catiónicos fortes (Partisil-10 SCX, Nucleosil 10-SA e Aminex), gradiente de concentração com HIBA e detecção pós-coluna com diferentes complexantes, como por exemplo, vermelho de alizarina S, Arsenazo I e PAR.

Usando HPLC para a determinação das terras raras em monazita e óxidos de terras raras de elevada pureza (La, Ce, Sm e Y) Hwang⁽⁷¹⁾ separou os 14 elementos em uma coluna de troca iônica (Lichrosob KAT- 10µm) com HIBA (gradiente de concentração) e detecção UV depois da complexação com arsenazo III. O limite de detecção foi de 0,1 µg para cada terra rara.

Outros trabalhos na literatura também utilizam HPLC e HIBA como eluente, coluna de troca catiónica como Partisil pXs 10/25 scx⁽¹⁶⁶⁾, Servachrom Si-1000, Nucleosil S/A ⁽¹⁶⁸⁾ para separar e determinar as terras raras em amostras de minerais e de ácido fosfórico após separação prévia do cálcio e detecção com PAR e arsenazo I. Alguns trabalhos utilizaram a técnica de pré-concentração analítica para aumentar o limite de detecção.

Sevenich e Fritz⁽¹⁶¹⁾ adicionando como agentes complexantes o ácido nitrilotriacético (NTA) e ácido sulfosalicílico (ASS) à amostra e um complexante fraco

(tartarato de etilindiamina) como eluente, separaram e determinaram Zn^{2+} e Fe^{2+} por condutividade.

Cassid e Elchuck⁽²⁰⁾ separaram e determinaram Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} em ligas de aço inox, ligas de Ni-Cr-Fe, em zircônio e urânio. Os metais eluídos da coluna (Aminex A5), com ácido cítrico ou tartárico (pH 4,8 e 3,5, respectivamente) eram monitorados por meio da reação com PAR. O método mostrou-se sensível para massas da ordem de microgramas. No caso de soluções de urânio, os autores observaram que ele sai no volume morto (correspondente ao tempo morto) ; para não interferir na determinação com o reagente (PAR) utilizaram um agente mascarante (carbonato de amônio 0,3M) como reagente pós-coluna.

Spigum e colaboradores⁽¹⁴⁰⁾ utilizando soluções de etilenodiamina ou de tartarato e coluna supressora com detecção condutométrica, separaram e determinaram os metais alcalinos e os metais pesados.

Tierloy e colaboradores⁽¹⁵⁰⁾ não obtiveram a separação de Dy e Y em HPLC. Verificaram também que pode ocorrer uma alteração nas análises, pois os tempos de retenção não são governados exclusivamente pela concentração de HIBA no eluente, mas também pela natureza e concentração dos cátions na amostra. Dessa forma, em alguns casos ocorrem problemas na identificação dos elementos eluídos, especialmente se alguns dos contaminantes (como, por exemplo, Ca, Mg, Fe e Al) estiverem presentes. Estes problemas aparecem não só por alteração dos picos e formação de complexos com PAR mas, também, pela sobrecarga na coluna separadora. Para eliminar esse problema foi utilizada a detecção específica do elemento aplicando a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido.

Yoshida e Haragushi⁽¹⁶⁰⁾ aplicaram esta última técnica juntamente com HPLC para separar e analisar as terras raras em rochas-padrão, utilizando resina catiônica

forte como fase estacionária e solução aquosa de lactato de amônio como fase móvel.

Utilizando colunas empacotadas com resinas de polímeros ligeiramente sulfonados tipo gel, com partículas de 20 μ m e ânions complexantes incorporados ao eluente, Sevenich e Fritz⁽¹³²⁾ separaram e detectaram por condutividade algumas terras raras e também os metais de transição. Verificaram que a seletividade aumenta com a adição de agentes complexantes à amostra e com a presença de tartarato de etilenodiamina no eluente.

I.10 CROMATOGRAFIA DE ÍONS NA ÁREA NUCLEAR

A cromatografia de íons, embora introduzida há apenas treze anos, é hoje uma técnica analítica largamente aceita. Ela tem tornado simples a resolução de vários problemas analíticos mais trabalhosos.

Como contribuição a este campo da química analítica, apresentam-se, neste trabalho, alguns dos procedimentos especialmente desenvolvidos para sua aplicação na área nuclear.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ELEMENTOS
LANTANÍDICOS E ÍTRIO

A necessidade de obter meios seguros para a determinação da composição de misturas de elementos das terras raras, de obter tais elementos puros para o estudo de suas propriedades físicas e químicas e sua aplicação em várias áreas faz com que o desenvolvimento de técnicas analíticas nesse campo seja ainda amplamente explorada.

Pelo fato de possuírem propriedades ímpares (magnéticas, ópticas, nucleares, cerâmicas, catalíticas, fluorescentes) e graças ao desenvolvimento das indústrias modernas (2), as terras raras têm tido grande aplicação nas áreas de materiais ópticos, magnéticos e cerâmicos, de computadores, da eletrônica, da petroquímica, da medicina, de controle da poluição ambiental e das tecnologias espacial e nuclear.

A presença de quantidades ao nível de traços dos elementos das terras raras em metais de alta pureza, semicondutores e vidros tem grande influência nas propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas e nucleares. Também, em geociência, no estudo de depósitos de rochas, bem como na petrologia, a distribuição dos elementos das terras raras indica a gênese dos minerais, permitindo a elaboração de modelos petrogenéticos quantitativos(83, 153).

Oiwa(108), Zinner(170) e Abrão(2) apresentaram amplas revisões sobre pesquisa e aplicação dos elementos lantanídicos.

A aplicação dos lantanídios na área nuclear é diversificada(2.7.122) dependendo da propriedade a ser explorada. Podem ser citadas as seguintes aplicações:

1. Como absorvedores de nêutrons em barras de controle, como supressor de fluxo e como blindagem;

2. Como constituintes de ligas metálicas usadas em materiais estruturais com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, a estabilidade metalúrgica e aumentar a resistência térmica e estrutural dessas ligas;

3. Como fontes de irradiação para unidades de gamagrafia uma vez que alguns radioisótopos destes elementos emitem raios gama de baixa energia, semelhantes aos raios X;

4. Como dosímetros de radiação, utilizando suas propriedades termoluminescentes;

5. Como coprecipitantes de produtos de fissão e para evitar a criticalidade em reprocessamento ;

6. Como material absorvedor queimável (veneno queimável) no núcleo de reatores e como constituinte dos modernos elementos combustíveis do tipo $Gd_2O_3-UO_2$

Por ser exigido um grau de pureza cada vez maior dos lantanídios, para diversas aplicações, os métodos analíticos foram se aprimorando, no sentido de aumentar a sensibilidade de detecção das impurezas.

Devido às semelhanças nas propriedades químicas dos lantanídios, a aplicação de métodos analíticos clássicos(155) para determinar lantanídios como impurezas, principalmente em elementos do próprio grupo , é muito difícil.

Na identificação e determinação das terras raras tem sido feito cada vez mais o uso de técnicas instrumentais (12, 83, 126, 155) como análise por ativação com nêutrons (9, 128, 153, 154, 166), espectrometria de radiação gama (41, 88), espectrometria de absorção atômica com chama (69, 111, 149) e com forno de grafita (26, 83, 99), espectrofotometria de absorção molecular (13, 119), polarografia (27, 56, 63, 169), espectrometria de massa e diluição isotópica (83, 95), espectrofluorimetria (30, 31), espectrografia (1, 30, 33), espectrometria de emissão por plasma induzido (icp/aes) (17, 22, 23, 43, 121, 168, 183), espectroscopia de fluorescência de raios X (18, 87) e, mais recentemente, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com diferentes detectores (45, 71, 96, 158).

Kantipuly (83) e Shmanenkova (133) apresentam breves revisões sobre o controle analítico em amostras geológicas e, também na produção das terras raras, respectivamente.

Sendo esses métodos suficientemente divulgados e discutidos na literatura, não se fez aqui um estudo crítico dos mesmos.

II.1 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Devido à interferência de outros elementos os quais restringem a aplicação ou sensibilidade dos métodos instrumentais, a determinação dos lantanídeos a nível de traços encontra muitas dificuldades quanto à aplicação dessas técnicas analíticas quando não se faz um tratamento específico da amostra. Dependendo da natureza e da relação entre a concentração das terras raras e os interferentes é necessário realizar uma separação química prévia entre o analito e a matriz, pré-concentração do analito e/ou separação das próprias terras raras entre si.

O efeito da matriz aparece principalmente na análise por ativação neutrônica, espectrometria de emissão, fluorescência de raios X e métodos espectrofotométricos⁽⁸³⁾.

Entre os métodos mais comumente usados para a separação dos lantanídeos estão a precipitação ou dissolução fracionada, a extração com solventes, a troca iônica e os métodos baseados na retenção em trocadores inorgânicos.

Os métodos de precipitação e dissolução fracionada são empregados principalmente para concentrar ou separar os elementos lantanídicos da matriz^(12, 120, 155). A técnica de extração com solventes tem sido aplicada tanto para separar os lantanídeos de outros elementos (como do urânio) como para separá-los entre si^(155, 166). O mesmo se aplica à troca iônica^(88, 98).

Os diferentes métodos para separar as terras raras dos produtos de fissão, em minerais e rochas, do urânio, do tório e de outros compostos e das terras raras entre si são discutidos por Duffield⁽⁴¹⁾, Powell⁽¹¹⁸⁾, Banks e Klingman⁽¹³⁾.

II.1.1 SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS COMO UM GRUPO

A separação dos elementos lantanídicos de uma matriz complexa, como as rochas, geralmente é feita com resina catiônica. Os elementos lantanídicos, juntamente com os elementos tri- e tetravalentes, são retidos em resina catiônica forte, a partir de soluções de ácidos inorgânicos diluídos⁽⁹⁸⁾ enquanto que os elementos alcalinos, alcalino-terrosos e os ânions, saem no efluente. A separação dos demais elementos retidos na resina é feita com eluentes e concentrações convenientemente escolhidos.

As resinas aniônicas em meio clorídrico^(52, 154) são, também, utilizadas, principalmente para separar os lantanídeos dos elementos que formam complexos aniônicos (U, Fe, Ga, Mo) e são, portanto, retidos na resina.

Wytttenbach e colaboradores⁽¹⁶⁶⁾ isolaram as terras raras como um grupo, em amostras de rochas, por extração líquido-líquido e as determinaram por análise por ativação neutrônica.

Atalla⁽⁹⁾ determinou os elementos lantanídicos em matriz de óxido de ítrio após separação em resina catiônica com íon retentor e aplicação da técnica de diluição isotópica seguida da análise por ativação com nêutrons.

Abrão⁽¹⁾ estudou a separação e concentração dos elementos lantanídicos do urânio por meio de cromatografia em coluna de alumina em meio fluorídrico. Após a eluição do grupo, os lantanídeos são determinados por espectrofluorimetria^(30, 31) e por espectrografia^(1, 94).

Broekaert e Hornann⁽²²⁾ separaram e pré-concentraram os elementos lantanídicos presentes em materiais geológicos por cromatografia de troca iônica com Dowex 50W-x8 em meio clorídrico e posterior determinação por espectrometria de emissão por plasma induzido.

Masuda e colaboradores⁽³⁵⁾ também separaram os analitos dos principais elementos por cromatografia de troca iônica; do mesmo modo Crock e Lichte⁽³⁶⁾ também utilizaram o processo de troca iônica para separar e pré-concentrar as terras raras e as determinaram por espectrometria de emissão por plasma induzido.

Tao⁽¹⁴⁸⁾ apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a separação de impurezas do sub-grupo do ítrio e do cério em óxidos de ítrio puro. Ele também estudou o fator de separação de todos os elementos do sub-grupo do ítrio, em óxido de ítrio com 99,999% de pureza,

por cromatografia de extração com TBP-NH₄SCN e determinação espectrográfica.

II.1.2 SEPARAÇÃO INDIVIDUAL DAS TERRAS RARAS POR TROCA IÔNICA

A cromatografia em resina iônica alcançou enorme desenvolvimento, tanto em escala industrial como ao nível de traços. Na aplicação desta técnica ótimos resultados foram obtidos com o uso de agentes quelantes principalmente o ácido etilenodiaminotetracético^(118, 120, 131).

Muitos outros eluentes têm sido utilizados para separar individualmente as terras raras por meio da técnica de troca iônica, como os ácidos cítrico, láctico^(71, 168), α -hidroxi-isobutírico (HIBA)^(65, 71, 104), salicílico e tartárico⁽¹³²⁾, agentes quelantes orgânicos como ácido nitrilotriacético (NTA)⁽¹¹⁹⁾, ácido hidroxi-etilenodiaminotetracético (HEDTA)⁽¹¹⁸⁾ e misturas desses agentes complexantes⁽¹³²⁾. Na Tabela II.1 apresentam-se as constantes de formação para as terras raras com diferentes complexantes^(100, 135).

O sal de amônio do ácido α -hidroxi-isobutírico é um dos reagentes mais adequados para a separação entre os elementos lantanídicos e, apresenta a vantagem de permitir separações à temperatura ambiente.

A aplicação da eluição com gradientes de concentração e/ou de pH, para a separação individual das terras raras tem dado bons resultados, principalmente com ácido láctico e com o ácido α -hidroxi-isobutírico^(65, 132) como eluentes.

TABELA II.1

CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS LANTANÍDIOS E ÍTRIO
COM LIGANTES ORGÂNICOS (100 - 135)

Ln ³⁺	LOG K			
	NTA (25°C)	EDTA (20°C)	AC.TART. (23-25°C)	α-HIBA (20°C)
La	10,36	15,50	2,89	2,62
Ce	10,83	15,98	3,07	2,80
Pr	11,07	16,40	3,09	2,80
Nd	11,26	16,61	3,45	2,88
Sm	11,53	17,14	3,50	2,99
Eu	11,52	17,35	3,92	3,09
Gd	11,54	17,37	3,32	3,07
Tb	11,59	17,93	3,33	3,10
Dy	11,74	18,30	3,28	2,27
Ho	11,90	17,74	3,38	3,31
Er	12,03	18,85	3,40	3,35
Tm	12,22	19,32	-	3,51
Yb	12,40	19,51	3,42	3,69
Lu	12,49	19,83	3,76	3,65
Y	11,48	18,09	4,07	3,20

Yoshida e Haragushi⁽¹⁶⁸⁾ aplicaram recentemente a técnica de espectrometria de emissão por plasma induzido (icp/aes) juntamente com cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), obtendo limites de detecção na faixa de 0,001 a 0,3 µg/mL para os elementos lantanídicos e o itrio.

Considerando o progresso encontrado na separação dos cátions nos anos recentes e devido à simplicidade dos equipamentos a HPLC tem sido uma das técnicas mais empregadas atualmente para a separação e determinação das terras raras.

II.1.3 MECANISMO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS POR TROCA IÔNICA

Entre os principais fatores que influenciam a separação das terras raras por cromatografia de troca iônica estão a sorção seletiva dos elementos pela resina, a diferença entre as constantes de estabilidade dos complexos e as condições de eluição⁽¹⁶⁹⁾.

A sorção das terras raras pela resina é tanto maior quanto menor for o raio iônico do íon hidratado⁽¹⁰⁰⁾, sendo o lantânio o mais e o lutécio o menos fortemente absorvido pela resina.

Numa coluna de resina catiônica, o cátion do eluente, geralmente sódio ou amônio, tem menor afinidade pela resina quando comparado com os cátions dos lantanídios, Ln, Ln' (sendo Ln e Ln' adjacentes). Dessa forma, ao serem fixados no topo da coluna, não se tem uma separação efetiva dos lantanídios.

Para as terras raras adjacentes o fator de separação, dado pela relação dos coeficientes de distribuição (K_d/K_d') das terras raras, é bem próximo da unidade. Assim, a diferença de intensidade de absorção pela resina, entre os íons das terras raras adjacentes, não é suficiente para uma boa separação. Por essa razão, geralmente, usam-se agentes complexantes para aumentar o fator de separação. Na presença de agentes complexantes K_d depende da estabilidade do cátion com o ligante em solução. Assim, pode-se escrever :

$$\alpha_{Ln'} = \beta_n^{Ln} / \beta_n^{Ln'} \quad (\text{II.1})$$

onde " β_n " é a constante de estabilidade do complexo metal-ligante e "n" depende do grupo funcional do ligante. Normalmente, para as terras raras, $n = 1, 2$ ou 3 . As separações das terras raras adjacentes depende da diferença entre as duas constantes de estabilidade.

Na prática, a diferença pode ser significativa para íons lantanídicos adjacentes, porém, como a troca é rápida, é também essencial para uma separação eficiente que a constante de estabilidade dos complexos não seja muito grande.

O fator de separação total é dado pelo produto dos dois fatores, porque os efeitos da afinidade das terras raras pela resina e pela formação dos complexos se somam.

O fator de separação total pode ser aumentado com o uso de íons metálicos, com a propriedade de formar complexos mais estáveis que os íons das terras raras, como é o caso do cobre⁽¹⁵¹⁾, zinco, cádmio e ferro, chamados neste caso de íons cizalhadores ou íons detentores.

II.2 FRACIONAMENTO E CONTROLE ANALÍTICO DAS TERRAS RARAS NO IPEN-CNEN/SP

Com a finalidade de obter os óxidos de terras raras com pureza elevada, criou-se, no IPEN, uma unidade de fracionamento dos elementos das terras raras usando a combinação das técnicas de precipitação fracionada e de troca iônica. O agente complexante usado é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Como matéria prima é utilizado o concentrado de terras raras fornecido pela Nuclemon S.A., São Paulo (120.151).

Tornou-se, então, necessário examinar a pureza dos óxidos obtidos nas diversas frações eluídas da coluna de troca iônica, para acompanhar o fracionamento das terras raras.

Diferentes métodos são empregados, porém todos apresentam limitações quanto à precisão, exatidão, limite de detecção e efeito da matriz, além do custo e do tempo de análise.

II.3 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é a aplicação da técnica de cromatografia de íons com detecção condutométrica no controle de diversos materiais de interesse nuclear e verificar a possibilidade de se separar e analisar os elementos das terras raras, em óxidos, concentrados de terras raras e óxidos mistos.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS E ÍTRIO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS SEM SUPRESSÃO.

Nesta parte do trabalho foram realizados os estudos seguintes :

a) Preparação e estudo de trocadores catiônicos de baixa capacidade por sulfonação de polímeros estireno divinilbenzeno (XAD-4) e de alumina cromatográfica impregnada com fase estacionária e sua utilização na separação dos elementos lantanídicos individuais.

b) Verificação da possibilidade de usar colunas convencionais de cromatografia de íons (coluna HPIC- CS1 - DIONEX contendo resina catiônica pelicular de superfície sulfonada com diâmetro das partículas de 20 μ m , usadas geralmente para separar os metais alcalinos e alcalino-terrosos) para a separação dos elementos lantanídicos e do ítrio utilizando eluentes complexantes de baixa condutividade e a técnica de detecção condutométrica.

c) Estabelecimento de métodos para separar e determinar os lantanídios individuais em seus compostos, soluções diversas e em compostos de urânio.

d) Estudo do comportamento de outros cátions (alcalinos, alcalino-terrosos, Zn, Ni, Cd, Mn e Pb e urânio) para

verificar sua possível interferência na determinação dos lantanídeos.

III.1 REAGENTES E PADROES

Todos os reagentes usados são de grau analítico:

- . Etilenodiamina (98%) de procedência Merck;

- . Acido α -hidroxi-isobutírico (HIBA) procedência Aldrich;

- . Acido tartárico , de procedência Merck;

- . Sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) de procedência Merck;

- . dicloridrato de 1,3-fenilenodiamina de procedência Riedel;

- . Ácidos perclórico e clorídrico de procedência Merck;

- . hidróxido de lítio de procedência Merck;

- . dióxido de urânio produzido no Departamento de Metalurgia do IPEN/CNEN-SP;

- . cloretos ou nitratos dos metais alcalinos, alcalino-terrosos, manganês, ferro, níquel e zinco de procedência Merck;

- . Traçador de $^{152-154}\text{Eu}$, fornecido pela Divisão de Radioquímica IPEN/CNEN-SP;

- . água destilada-desionizada de condutividade específica $1 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

. Óxidos dos elementos lantanídicos e ítrio de grau espectrográfico de procedência da Johson Matthey Chemical Limited.

III.2 EQUIPAMENTOS

. Cromatógrafo de íons modelo 10 marca DIONEX, equipado com detector de condutividade e registrador;

. Condutivímetro CD-20 marca PRAZIS;

. Medidor de pH marca Micronal serie B 371;

. Espectrômetro de raios gama, marca Norland, modelo 5400, de 4096 canais, acoplado a um detector de NaI(Tl).

III.3 SOLUÇÕES

III.3.1 SOLUÇÕES-PADRAO DOS LANTANÍDIOS

Os óxidos dos elementos lantanídicos e ítrio foram colocados em mufla a 900°C por duas horas para eliminar o CO₂ e umidade. Pesaram-se massas adequadas dos óxidos que foram dissolvidos com ácido clorídrico, a quente. Na dissolução do CeO₂ foi utilizada uma mistura de ácidos concentrados (0,5 mL de cada um dos ácidos fluorídrico, nítrico e clorídrico). Todas as soluções foram evaporadas até secura, os resíduos foram retomados com água desionizada e, em seguida, as soluções assim obtidas foram levadas ao volume desejado.

A concentração de cada elemento nas soluções-estoque variou de 1 a 2 g/L.

Para a preparação das soluções-padrão as soluções-estoque foram diluídas e, em algumas, misturaram-se de 2 a 14 elementos. A massa de cada elemento no padrão variou de 0,5 a 2000 µg/mL.

III.3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES-PADRÃO DOS METAIS ALCALINOS, ALCALINO-TERROSOS E Zn, Ni, Cd, Mn e Pb

As soluções-estoque dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e Zn, Ni, Cd, Mn e Pb foram preparadas por dissolução dos seus sais com água ou com ácido nítrico ou clorídrico, aquecendo-se se necessário.

As concentrações de cada elemento nestas soluções-estoque são em torno de 1 g/L.

III.3.3 PREPARAÇÃO DOS ELUENTES

Para a separação das terras raras foram usados: etilenodiamina (en), ácidos tartárico (tart), α -hidroxibutírico (HIBA) e etilenodiaminotetracético (EDTA).

Todos os eluentes foram preparados com água e filtrados em papel de filtro faixa azul antes do uso.

O pH de cada eluente foi ajustado com ácido perclórico diluído ou solução de hidróxido de lítio quando necessário.

Os eluentes orgânicos foram preparados a cada dois dias para evitar o aparecimento de fungos nas soluções.

III.3.4 PREPARAÇÃO DOS TRAÇADORES RADIOATIVOS

Para preparar as soluções dos traçadores radioativos dos lantanídeos foram pesadas massas da ordem de 2 mg dos óxidos de lantânio e de praseodímio e acondicionado em folhas de papel-alumínio (de uso doméstico) e irradiadas durante 30 minutos sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, no reator IEA-R1. Após a irradiação os óxidos foram dissolvidos com ácido clorídrico, a quente e convenientemente diluídas.

III.3.5 OBSERVAÇÕES E CUIDADOS ESPECIAIS

Para que se possa fazer uma análise por cromatografia de íons, a amostra deve estar em solução aquosa, deve estar isenta de material particulado (de preferência menor que 20 μm), deve apresentar um mínimo de alcalinidade (no caso de ânions $\text{pH} < 11$) e deve dar um mínimo de correção para o branco (^{85,97}).

Se os analitos a serem analisados estiverem em uma matriz constituída por um solvente orgânico é necessário que se faça uma diluição muito grande, em água, ou uma extração destes com água antes de se injetar a amostra no sistema cromatográfico.

O excesso de íons OH^- na amostra precisa ser evitado pois causa um aumento no "dip" da linha base, interferindo na magnitude dos picos próximos a ele podendo, também, alterar o tempo de retenção de outros íons na coluna.

III.4 ENSAIOS COM RESINAS MACROPOROSAS SULFONADAS

XAD são resinas poliméricas de estireno cruzado com divinilbenzeno, fabricada comercialmente na granulometria de 20 a 25"mesh". É um material com alto grau de cruzamento e excelente estabilidade mecânica e química. Sua área superficial é de 300 m²/g, sendo o diâmetro médio do poro de 8,5 a 9,5 µm. Apresentam-se na forma de esferas brancas regulares que são incompressíveis e termo-estáveis até 200°C. Por apresentarem grande capacidade de adsorção com relação a compostos lipofílicos essas resinas são usadas principalmente para a adsorção de compostos orgânicos em águas⁽¹⁵⁹⁾. Existem, também, na literatura trabalhos^(54, 55, 58, 59) que utilizam o XAD como trocador após sulfonação ou cloro-metilação.

Como o produto comercial contém muitos contaminantes inclusive as PCB's (moléculas bifenílicas policloradas) e monômeros, é necessário fazer uma purificação antes do uso. Lavagens e decantações sucessivas com água destilada auxiliam a purificação da resina quanto à eliminação de finos, de partículas mais leves que a água e do NaCl que é adicionado na fabricação, a fim de evitar o crescimento de fungos. Geralmente, extrações com etanol ou acetona eliminam os contaminantes orgânicos da resina que vêm da síntese, como, etil-benzeno, nafteno e ácido benzóico⁽¹⁵⁹⁾.

III.4.1 SULFONAÇÃO DO POLÍMERO COM ÁCIDO SULFÚRICO

O copolímero usado como material inicial para a síntese catiônica foi o XAD-4, da Rohm e Haas. Os grãos foram triturados e classificados separando os que ficaram na

faixa de 74 a 149 μm . Os finos foram descartados. Após a classificação, o material foi lavado com metanol e acetona e secado em dessecador por 4 horas.

Cerca de 2 g do XAD-4 seco foram misturados com 30 mL de ácido sulfúrico concentrado, variando o tempo de contato da mistura. A reação de sulfonação foi interrompida pela adição de água. Observou-se que a coloração da resina variou com o tempo de contato, (de amarela, 1 - 2 min a ocre 1 - 2 h). A resina foi filtrada usando lã de vidro, lavada com água até eliminação total do ácido sulfúrico e com acetona, sendo então deixada em dessecador por 2 horas.

III.4.2 CARACTERIZAÇÃO: DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA

Cerca de 0,5g da resina sulfonada foi colocada em coluna de troca iônica (8 mm diâmetro interno e 40 mm de comprimento) e lavada com água. Uma solução de NaCl (0,5g/L-20 mL) foi percolada pela coluna e o eluído titulado com solução-padrão de hidróxido de sódio para a determinação da capacidade da resina. O tempo de tratamento com ácido sulfúrico, após trituração e separação granulométrica foi de 1, 2, 60 e 120 minutos obtendo-se uma capacidade do XAD-4 de 0,18; 0,26; 0,35 e 0,36 meq/mL, respectivamente (Tabela III.1).

Observou-se que resinas sulfonadas antes de serem trituradas são menos resistentes à trituração do que as resinas não sulfonadas. Verificou-se, também, que os valores obtidos para a capacidade da resina em função do tempo de sulfonação é pouco menor para as resinas sulfonadas antes de ser trituradas(0,13 meq/mL) do que para as resinas sulfonadas após a trituração (0,18 meq/mL). Devido a alta capacidade da resina os estudos feitos com relação à separação dos lantanídeos não foram satisfatórios.

TABELA III.1

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DA RESINA XAD-4
EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SULFONAÇÃO.

Tempo de tratamento com H ₂ SO ₄ conc. (min)	capacidade	
	meq/mL	meq/g
1	0,18	0,48
2	0,26	0,69
60	0,35	0,94
120	0,36	0,96
1*	0,13	0,42

* resina sulfonada antes de ser triturada
e classificada

III.4.3 ATIVAÇÃO DO POLÍMERO COM ÁCIDO FOSFÓRICO

O polímero XAD-4 foi também tratado com ácido fosfórico concentrado por 10 min. a, aproximadamente, 60°C. Após a fosfatação, a resina foi lavada. A capacidade da resina foi determinada como descrito no item anterior. Encontrou-se o valor de 0,012 meq/mL para 74-149 μ m e 0,02 meq/mL para partículas menores que 74 μ m. A reação de fosfatação requer aquecimento. Não foi possível continuar esses estudos por falta de material polimérico.

III.5 ENSAIOS COM ALUMINA CROMATOGRÁFICA COMO SUPORTE DA FASE ESTACIONÁRIA

Vários óxidos hidratados são utilizados há muito tempo como suporte cromatográfico^(78, 105). Eles se comportam quer como trocadores catiônicos quer como aniônicos, dependendo do meio em que se encontram. A alumina é um desses óxidos, existindo uma faixa de pH na qual há retenção tanto de cátions como de ânions. A capacidade de troca, de um modo geral, para a maioria dos óxidos hidrósos é da ordem de 2 meq/g para íons univalentes (pH 1 - 13). Um tratamento prévio da alumina pode alterar seu comportamento cromatográfico^(78, 105). Um tratamento da alumina com isopor ou silicone pode melhorar a aderência da fase estacionária ao suporte. De posse dessa informação e sabendo que a alumina não é totalmente inerte, examinou-se a possibilidade de alterar a característica da alumina por adição de isopor ou silicone e a possibilidade de impregná-la com trocadores aniônicos líquidos como aminas de alta massa molecular (TOA- tri(n-octil)-amina) ou

trocaadores catiónicos (DEHPA - ácido di(2-etil-hexil)-fosfórico).

Dissolveu-se silicone ou isopor com benzeno e a solução adicionada à alumina sob agitação (50 mg de isopor ou 200 mg de silicone / mL Al_2O_3 seca). A secagem foi feita sob lâmpada de raios infravermelhos. À alumina tratada adicionou-se 0,5 mL de TOA ou 0,75 mL de DEPHA para 3 g de alumina em meio benzeno e fez-se a secagem novamente até que o material se mostrasse totalmente solto. Foram montadas colunas contendo 3 mL do material obtido com os diferentes tratamentos. As colunas foram lavadas com água e condicionadas com eluentes de baixa condutividade (ácido tartárico/etilenodiamina de 2 a 4 mM, pH 3,5 a 4,5) e percolada a solução contendo cloreto de terras raras.

Para acompanhar o comportamento das terras raras nessas colunas usaram-se traçadores radioativos de európio e de lantânio. Verificou-se que, do mesmo modo que a alumina sem tratamento, a aquelas tratadas com isopor e com silicone retém totalmente os lantanídeos nas condições estudadas. O mesmo foi obtido com o tratamento da alumina com TOA. Entretanto obteve-se retenção parcial dos elementos em estudo resultando uma longa cauda de eluição, com Al_2O_3 - DEPHA. Nenhuma retenção foi observada quando se usou Al_2O_3 -silicone-DEHPA e Al_2O_3 -isopor-DEHPA, sendo os elementos totalmente eluídos da coluna com 6 e 12 mL, respectivamente, com solução de ácido tartárico 2,0 mM/ etilenodiamina 2,0 mM, pH 4,5 .

Com esse estudo pode-se observar que um tratamento prévio da alumina com silicone ou isopor fixa melhor a fase estacionária porém, não se conseguiu separar as terras raras, isto é, o tratamento não causou o efeito esperado, que foi o de diminuir a capacidade de troca da alumina.

III.6 ENSAIOS COM RESINAS DE TROCA IÔNICA PELICULAR (HPIC-CS1)

De acordo com dados apresentados na literatura⁽¹⁵⁾ as resinas de troca iônica pelicular HPIC-CS 1 - DIONEX, são utilizadas para separar os alcalinos e alcalino-terrosos.

Fizeram-se, no presente trabalho, vários estudos com esse tipo de resina para examinar a possibilidade de sua utilização para a separação e determinação das terras raras. Como eluentes usaram-se agentes complexantes.

Utilizaram-se colunas formadas por um tubo de poliestireno com 200 mm de comprimento por 35 mm de diâmetro interno, contendo resinas do tipo pelicular de superfície sulfonada (descrito no Capítulo I), com partículas de 20 µm de diâmetro, 2 % cruzamento e capacidade de troca ao redor de 0,005 meq/g, denominadas HPIC CS1.

Injetaram-se soluções contendo lantanídeos individuais no cromatógrafo de ions. Utilizaram-se traçadores radioativos para acompanhar o trajeto dos elementos no sistema cromatográfico e, também, para confirmar que o pico obtido no cromatograma era na realidade o do elemento estudado. (Figura III.1).

Para acompanhar a eluição dos lantanídeos desconectou-se o sistema de saída do eluente para permitir a coleta de alíquotas em tubos de contagens. Mediu-se a atividade total em cada alíquota num detector de NaI(Tl). Na Tabela III.2 apresentam-se os resultados.

Comparando-se o cromatograma obtido para o európio (Figura III.1) com a Tabela III.2 pode-se verificar que o segundo pico cromatográfico negativo (tr= 16 min) que corresponde à alíquota número 8 é o pico do

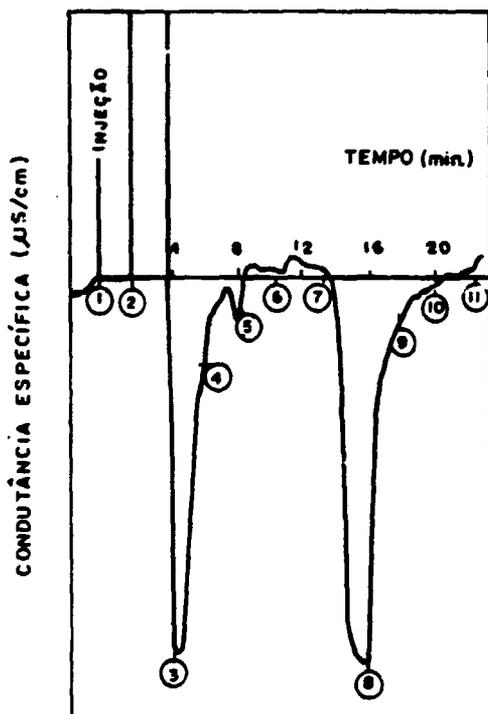


FIGURA III.1

CROMATOGRAMA DO EURÓPIO

concentração de európio 75 µg/mL

CONDIÇÕES: as mesmas da Tabela III.2

○ = número da aliquota

TABELA III.2

IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS UTILIZANDO TRAÇADOR

Volume recolhido: 3 mL/aliquota

traçador: $^{152-154}\text{Eu}$ (75 μg /mL)

Eluente: 2mM en/2mM tart ,pH4,0

condições: 2 colunas HPIC-CS1

aliquota	cpm*
1	58
2	53
3	00
5	12
6	16
7	00
8	978
9	455
10	111
11	90
12	13

(*) : contagem líquida

152-154Eu. Testes de toque com alíquotas do primeiro pico ($t_r = 2-4$ min) identificaram-no como sendo de cloreto.

Fez-se, também, um estudo sobre a condutividade dos eluentes em diferentes concentrações e valores de pH (Tabela III.3), pois existe uma faixa de condutividade que pode ser suprimida eletronicamente (800 a 900 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); a partir desse valor, tem-se muita oscilação na linha de base e, como seu valor é elevado, há perda de sensibilidade.

III.7 ESCOLHA DO ELUENTE PARA A SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

A princípio fizeram-se estudos usando o complexante EDTA como eluente, o qual apresenta valores altos para as constantes de estabilidade com as terras raras, sendo amplamente usado para o fracionamento destes elementos.

Fizeram-se ensaios com soluções de EDTA de concentração de 2,5 a 10 mM, tanto em resinas catiônicas como aniônicas (HPIC-CS1 e AS1). A eluição foi isocrática, isto é, mantiveram-se a concentração e o pH do eluente constantes.

Observou-se que com trocador catiônico os lantanídeos (por exemplo La e Ho) saem próximo ao "dip", não sendo retidos pela resina. Com a coluna aniônica obteve-se um único pico positivo (Figura III.2) não bem definido, sem resolução das terras raras. Alterando a concentração do eluente só se conseguiu deslocar o pico único e o mesmo aconteceu quando se aumentou o comprimento da coluna.

TABELA III. 3

CONDUTIVIDADE FINAL DOS ELUENTES (TARTARATO DE ETILENODIAMINA E HIDROXIISOBUTIRATO DE ETILENODIAMINA) USADOS PARA A SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

concentração do eluente (mM)		condições finais	
tart	en	pH	cond (µS/cm)
2,0	1,5	4,0	428
2,0	1,5	4,5	406
2,0	2,0	3,5	546
2,0	2,0	4,0	510
2,0	2,0	4,5	463
2,0	2,0	5,0	530
3,0	2,0	4,5	549
1,5	2,0	4,5	538
1,0	2,0	4,5	640
0,0	2,0	4,5	680
4,0	2,0	4,4	520
2,0	2,0	3,5	561
2,0	2,0	3,2	586
2,0	1,5	3,5	453
2,0	1,0	3,5	241
1,0	1,0	3,5	317
1,0	1,5	3,5	484
1,5	1,5	3,5	510
2,0	3,0	4,5	820
HIBA	en	pH	cond (µS/cm)
3,0	4,7	4,5	1010
3,0	4,0	4,5	880
3,5	2,0	4,5	375
1,5	2,0	4,5	530
2,5	2,0	4,5	420
2,0	4,0	4,5	889

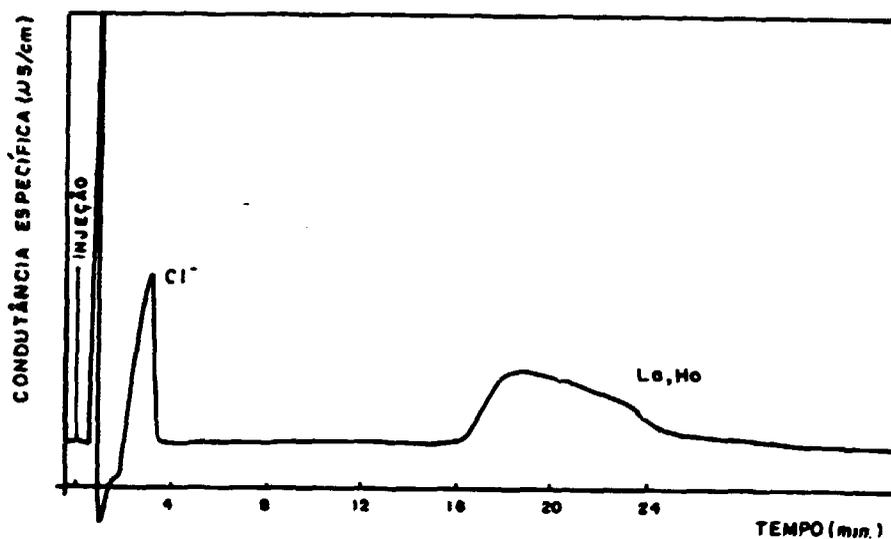


FIGURA III.2

CROMATOGRAMA DO La (50 $\mu\text{g/mL}$) e Ho (50 $\mu\text{g/mL}$)

CONDIÇÕES: eluente EDTA 0,5mM
uma coluna HPIC CS 1
sensibilidade do detector-10 μS
ajuste do registrador- 500mV

Eluentes complexantes têm sido amplamente aplicados em HPLC, mostrando-se seletivos para cátions suscetíveis de serem medidos por condutividade.

Para tentar a separação dos lantanídeos, usando a cromatografia de íons, escolheram-se o ácido tartárico e o HIBA como geradores de ânions complexantes e a etilenodiamina como complexante catiônico. Variaram-se os diversos parâmetros para se estabelecer as condições que permitissem uma boa separação.

III.8 EFEITO DA VARIAÇÃO DOS PARAMETROS

Uma vez identificados os picos por meio dos traçadores radioativos, para se conhecer a eficiência de separação dos lantanídeos foram feitos os seguintes estudos:

a) Variação do tempo de retenção dos elementos lantanídicos em função da concentração de ácido tartárico mantendo-se constantes em cada estudo, a concentração de etilenodiamina e o pH. Os resultados estão apresentados nas Tabelas III.4 e III.5 e nas Figuras III.3 e III.4.

b) Variação do tempo de retenção das terras raras em função da concentração da etilenodiamina, mantendo-se constantes a concentração do ácido tartárico e o pH. Os resultados são apresentados nas Tabelas III.6, III.7 e III.8 e nas Figuras III.5, III.6 e III.7.

c) Variação do tempo de retenção das terras raras e ítrio em função do pH, mantendo-se constantes as concentrações do ácido tartárico e da etilenodiamina. Na Tabela III.9 e a Figura III.8 estão os resultados.

d) Variação do tempo de retenção dos elementos lantanídicos em função da concentração do HIBA, mantendo-se constantes o pH e a concentração de etilenodiamina. Nas

TABELA III.4

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TARTARATO NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina- 2mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)					
	TART(mM)	0,0	1,0	1,5	3,0	4,0
La ³⁺	-	*	44,4		35,0	30,2
Ce ³⁺	-	*	28,0		23,0	19,8
Pr ³⁺	-	*	20,0		15,4	13,6
Nd ³⁺	-	~39,8	16,4		11,2	9,6
Sm ³⁺	-	~29,8	14,8		8,4	8,0
Eu ³⁺	**	~29,8	14,8		8,4	8,0
Gd ³⁺	**	-	14,8		8,4	8,0
Tb ³⁺	**	25,8	14,8		8,4	8,0
Dy ³⁺	**	21,8	14,2		8,2	7,0
Ho ³⁺	**	19,0	13,0		8,0	7,0
Er ³⁺	**	18,0	12,8		8,0	7,0
Tm ³⁺	22,8	18,0	10,8		-	-
Yb ³⁺	18,2	14,2	9,0		-	-
Lu ³⁺	14,8	10,8	8,0		-	-

(*) : longo tempo de eluição

(**): cátion muito retido, pico não definido

TABELA III.5

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TARTARATO
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 1,0mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	TART(mM)	1,0	1,5	2,0
La ³⁺		*	*	92,8
Ce ³⁺		*	*	58,8
Pr ³⁺		*	*	41,8
Nd ³⁺		*	*	34,0
Sm ³⁺		73,1	41,0	28,0
Eu ³⁺		73,0	41,0	28,0
Gd ³⁺		63,2	38,2	25,4
Tb ³⁺		62,9	37,0	24,0
Dy ³⁺		62,4	38,0	23,0
Ho ³⁺		62,4	32,0	21,0
Er ³⁺		52,8	30,1	19,8
Tm ³⁺		45,8	28,1	17,8
Yb ³⁺		37,8	22,5	15,8
Lu ³⁺		35,2	21,8	14,8
Y ³⁺		63,2	38,2	25,2

(*): longo tempo de eluição

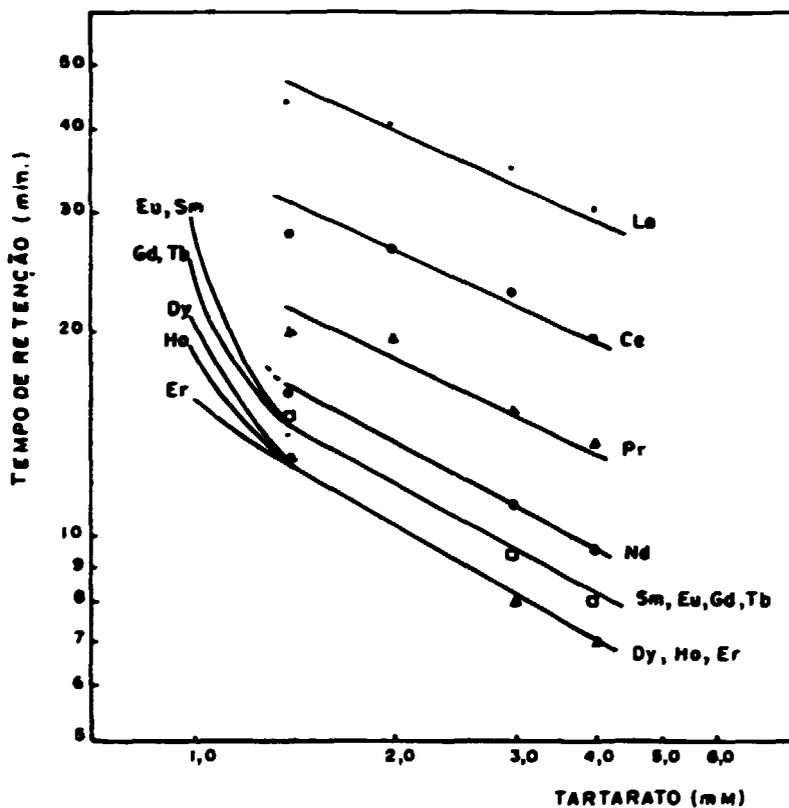


FIGURA III.3

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TARTARATO NO
ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

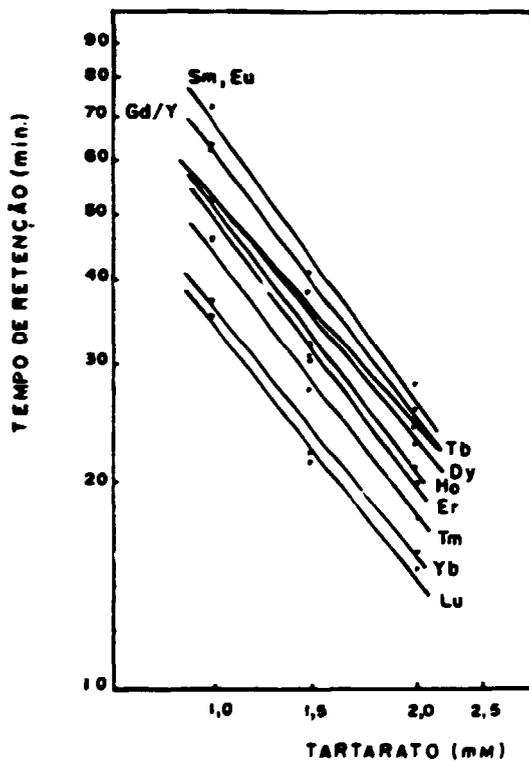


FIGURA III.4

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TARTARATO NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 1,0 mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

TABELA III.6

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS EM
FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS1

		TEMPO DE RETENÇÃO (min)		
		1,5	2,0	3,0
CATION	en (mM)			
La ³⁺		42,8	40,8	35,6
Ce ³⁺		27,0	26,6	24,0
Pr ³⁺		20,0	19,6	17,6
Nd ³⁺		16,0	16,4	14,0
Sm ³⁺		13,4	14,4	14,0
Eu ³⁺		13,4	14,4	14,0
Gd ³⁺		13,6	14,4	14,0
Tb ³⁺		12,8	14,4	14,0
Dy ³⁺		12,8	12,8	12,0
Ho ³⁺		12,0	12,8	<10,0
Er ³⁺		11,0	12,6	<10,0
Tm ³⁺		9,8	*	*
Yb ³⁺		8,0	*	*
Lu ³⁺		8,0	*	*

(*): pico não resolvido

TABELA III.7

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODI-
AMINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 2,0 mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	en (mM)	1,0	2,0	2,5
La ³⁺		92,8	58,8	50,8
Ce ³⁺		56,8	37,8	32,0
Pr ³⁺		41,8	27,8	23,8
Nd ³⁺		34,0	24,0	19,2
Sm ³⁺		28,0	18,8	16,4
Eu ³⁺		28,0	18,8	16,4
Gd ³⁺		25,4	20,0	17,2
Tb ³⁺		24,0	20,2	18,8
Dy ³⁺		23,0	19,4	18,8
Ho ³⁺		21,8	19,4	15,8
Er ³⁺		19,8	17,8	14,0
Tm ³⁺		17,8	14,8	11,8
Yb ³⁺		15,8	13,0	10,0
Lu ³⁺		14,8	11,8	9,2
Y ³⁺		25,2	20,8	15,4

TABELA III.8

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 1,0 mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	en (mM)	1,0	1,5	2,0
Sm ³⁺		~73	~70	~67
Eu ³⁺		~73	~70	~67
Gd ³⁺		~63	59,0	53,0
Tb ³⁺		~62	58,0	52,0
Dy ³⁺		~62	58,0	51,2
Ho ³⁺		~62	52,8	50,4
Er ³⁺		52,8	48,8	41,0
Tm ³⁺		45,6	41,2	38,0
Yb ³⁺		38,7	34,8	31,8
Lu ³⁺		35,2	32,8	31,2
Y ³⁺		~63	59,5	53,5

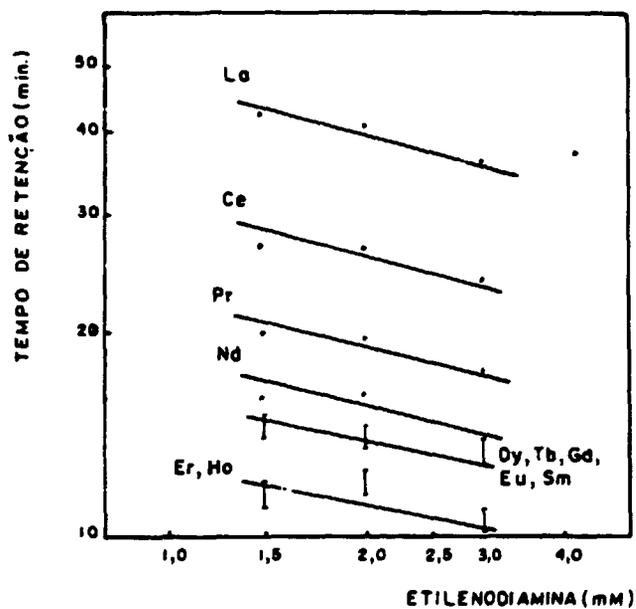


FIGURA III.5

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA NO
ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

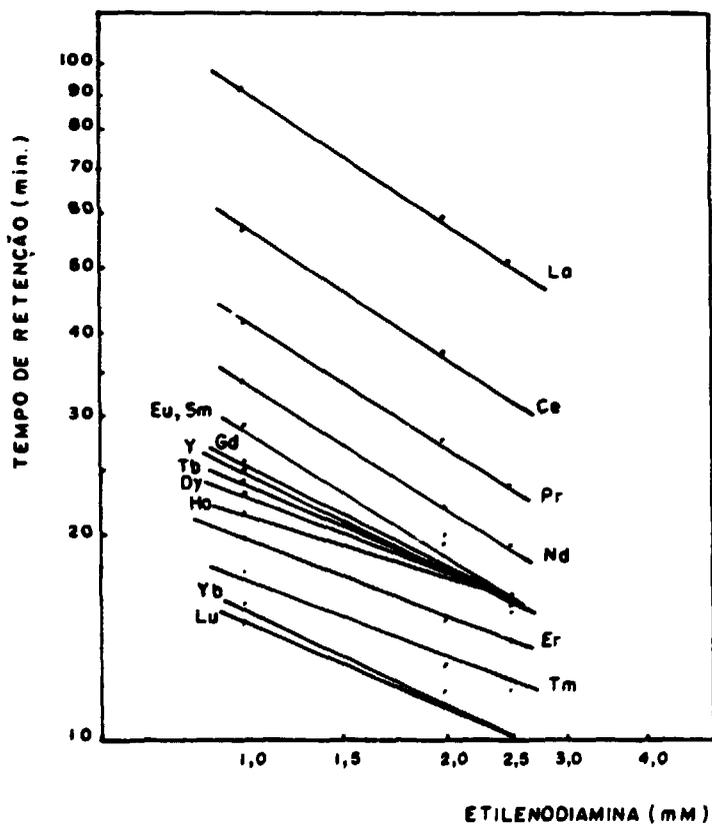


FIGURA III.6

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 2,0 mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

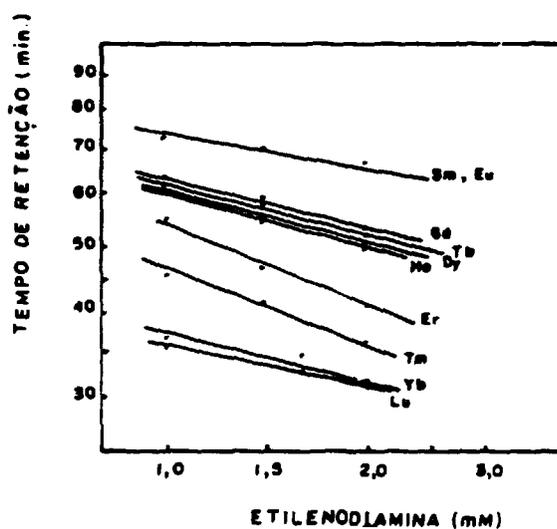


FIGURA III.7

VARIACAO DO TEMPO DE RETENCAO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNCAO DA CONCENTRACAO DE ETILENODIAMINA NO ELUENTE

CONDICÇÕES: tartarato - 1,0 mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

TABELA III.9

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E
ÍTRIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina- 2,0 mM
tartarato - 2,0 mM
sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)					
	pH	3,25	3,5	4,0	4,5	5,0
La ³⁺	-	58,8	44,4	40,8	40,4	
Ce ³⁺	-	37,6	31,2	28,6	27,6	
Pr ³⁺	-	27,6	22,8	19,8	18,0	
Nd ³⁺	38,4	24,0	20,2	18,4	15,4	
Sm ³⁺	-	18,6	15,0	13,0	12,2	
Eu ³⁺	-	18,6	15,2	13,0	12,2	
Gd ³⁺	32,4	20,0	18,0	14,4	12,2	
Tb ³⁺	28,8	20,2	18,0	14,4	12,2	
Dy ³⁺	25,2	19,4	15,2	12,8	13,0	
Ho ³⁺	25,6	19,4	15,6	12,8	12,0	
Er ³⁺	23,8	17,6	13,4	12,8	11,2	
Tm ³⁺	20,8	14,8	-	-	-	
Yb ³⁺	18,0	13,0	-	-	-	
Lu ³⁺	17,2	11,8	-	-	-	
Y ³⁺	-	20,6	16,0	14,4	13,8	

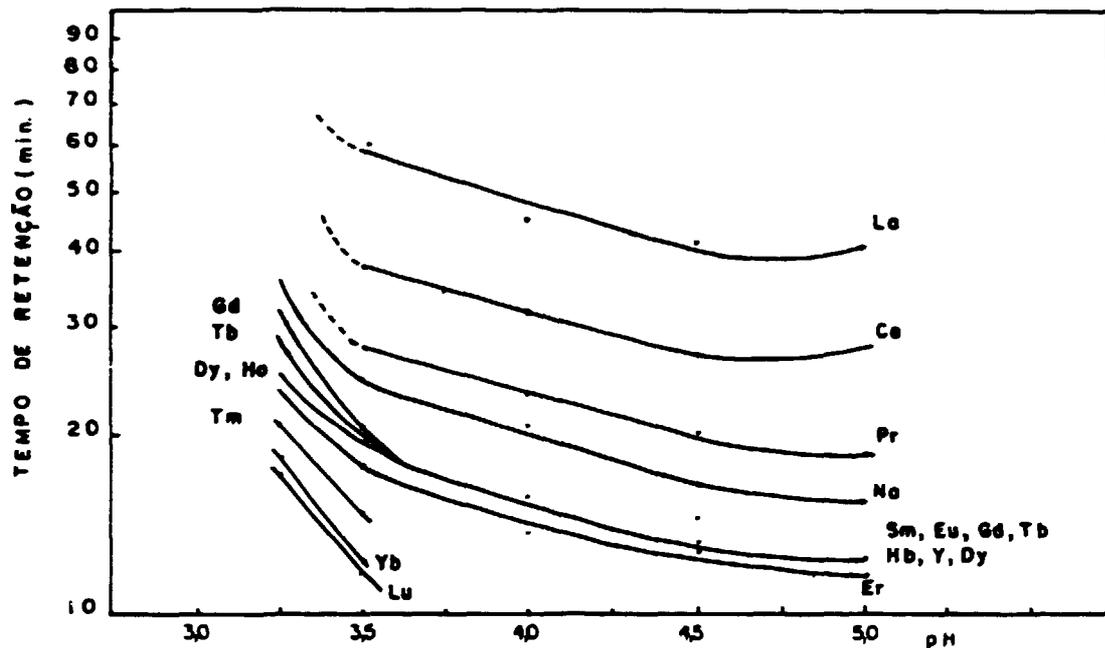


FIGURA III.8

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO
ITRIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0 mM
tartarato - 2,0 mM
sistema com duas colunas HPIC CS 1

Tabelas III.10 e III.11 e na Figura III.9 estão os resultados.

e) Variação do tempo de retenção dos elementos lantanídicos em função da concentração de etilenodiamina mantendo-se constantes o pH e a concentração de HIBA. Na Tabela III.12 e na Figura III.10 estão os resultados.

f) Variação do tempo de retenção em função do pH do hidroxiiisobutirato de etilenodiamina como eluente. Na Tabela III.13 e na Figura III.11 estão os resultados obtidos quando foram usadas duas colunas de separação e, na Tabela III.14 e na Figura III.12 estão os resultados obtidos usando uma só coluna de separação.

As condições experimentais do equipamento foram mantidas constantes no decorrer de todo o estudo do ajuste do tempo de retenção. As colunas separadoras (HPIC-CS1, uma ou duas em série) foram condicionadas com os eluentes até que a linha de base permanecesse constante. A vazão no condicionamento da coluna foi de 2,0 mL/min. O volume de resina de uma coluna é de cerca de 4,2 mL. O volume fixo ("loop") de injeção de amostra foi de 100 µL. A amostra é introduzida no sistema de injeção com uma seringa hipodérmica descartável de 1 mL. A concentração de cada elemento injetado no cromatógrafo foi de 50 µg/mL. A temperatura da sala foi mantida constante a 25°C. A vazão do eluente em todos os experimentos estudados (Tabelas III.4 a III.14) foi mantida constante, ao redor de 1,53 mL/min . Outros parâmetros, se variáveis, são descritos nas figuras e tabelas.

Os valores relativos à variação do tempo de retenção dos eluentes, tartarato de etilenodiamina e hidroxiiisobutirato de etilenodiamina, estão nas Tabelas III.4 a III.14. Paralelamente aos valores dos ajustes dos

TABELA. III.10

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIBA
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)				
	HIBA(mM)	1,5	2,5	3,5	4,0
La ³⁺		-	-	-	-
Ce ³⁺		-	-	-	-
Pr ³⁺		-	-	-	-
Nd ³⁺		-	-	-	-
Sm ³⁺	> 63	-	-	-	~40
Eu ³⁺	~ 63	-	-	-	~24
Gd ³⁺	*	*	*	*	~25
Tb ³⁺	*	30-32	22,8	17,6	17,6
Dy ³⁺	*	~22	16,8	12,8	12,8
Ho ³⁺	*	17,6	13,2	10,8	10,8
Er ³⁺	~32	15,5	10,8	8,4	8,4
Tm ³⁺	~26	12,4	8,8	7,8	7,8
Yb ³⁺	24,4	10,0	7,2	5,6	5,6
Lu ³⁺	19,6	8,6	6,4	5,2	5,2
Y ³⁺	*	~22	15,2	12,0	12,0

* : picos com longa cauda de eluição

TABELA III.11

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIBA
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina 4,0mM.
pH 4,5
sistem* com duas colunas HPIC CS 1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	
	HIBA(mM)	
	2,0	3,0
La ³⁺	-	-
Ce ³⁺	-	-
Pr ³⁺	-	-
Nd ³⁺	-	-
Sm ³⁺	-	~26
Eu ³⁺	-	~20
Gd ³⁺	-	16,8
Tb ³⁺	~20	13,4
Dy ³⁺	14,8	9,8
Ho ³⁺	12,0	9,0
Er ³⁺	10,8	7,8
Tm ³⁺	8,8	6,4
Yb ³⁺	8,0	5,8
Lu ³⁺	7,4	5,0
Y ³⁺	-	9,6

~ : cátions muito retidos

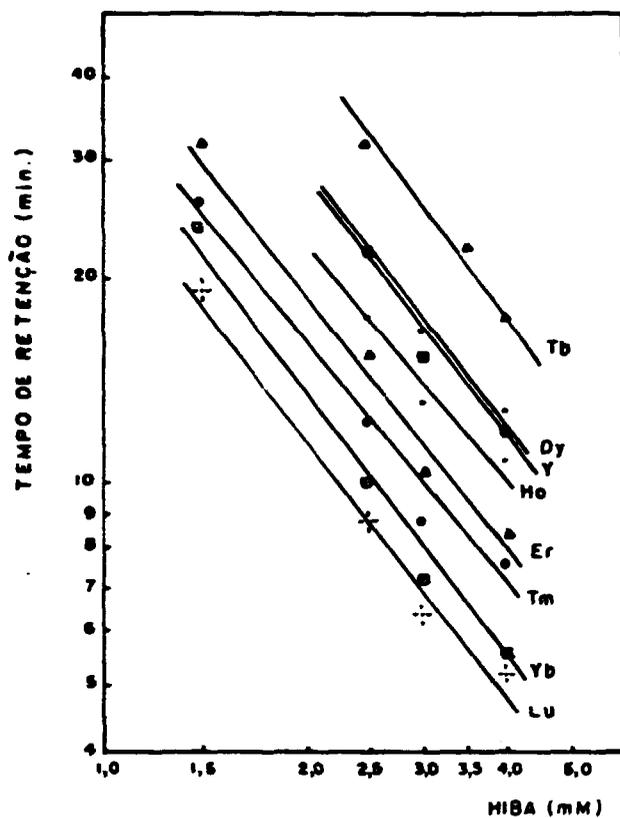


FIGURA III.9

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIBA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0 mM
 pH 4,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1

TABELA III.12

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA - 2,5mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)						
	en (mM)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
La ³⁺	-	-	-	-	-	-	-
Ce ³⁺	-	-	-	-	-	-	-
Pr ³⁺	-	-	-	-	-	-	-
Nd ³⁺	-	-	-	-	-	-	-
Sm ³⁺	-	-	-	-	-	-	>45
Eu ³⁺	-	-	-	-	-	46,0	36,4
Gd ³⁺	-	-	-	-	-	-	-
Tb ³⁺	~73	~46	~32	26,4	24,0	19,9	
Dy ³⁺	~48	30,0	22,0	19,6	16,6	14,2	
Ho ³⁺	33,6	24,0	17,6	15,6	13,6	11,6	
Er ³⁺	28,4	18,6	15,5	12,6	11,4	9,6	
Tm ³⁺	23,2	15,4	12,4	10,6	9,6	8,4	
Yb ³⁺	18,0	12,4	10,0	9,0	8,4	7,2	
Lu ³⁺	16,2	11,4	8,6	8,4	7,6	6,6	
Y ³⁺	~50	-	-	21,6	16,5	14,5	

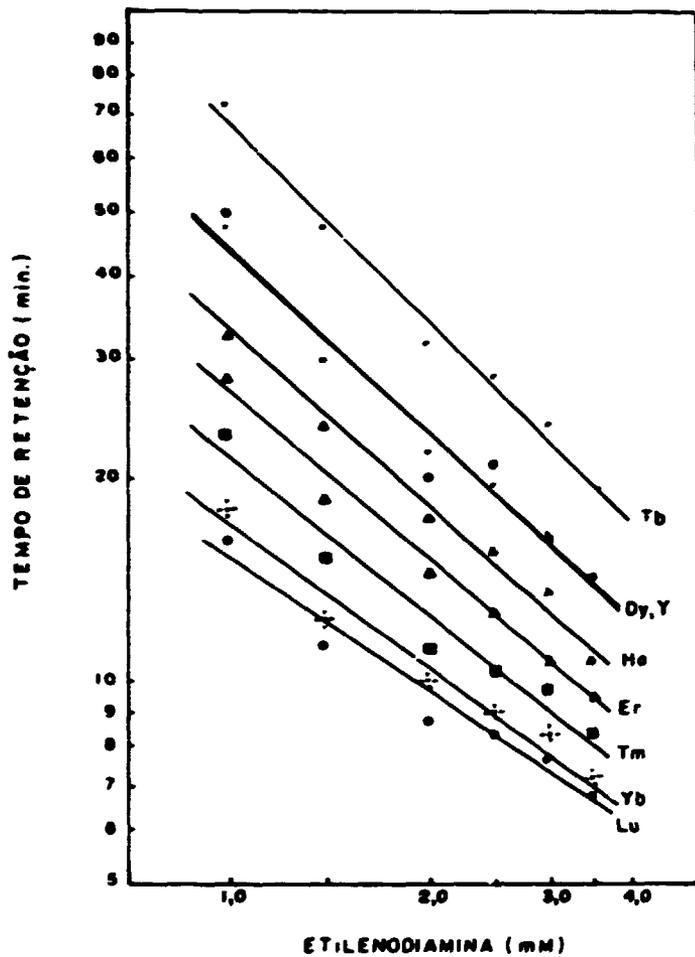


FIGURA III.10

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA - 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

TABELA III.13

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0mM
HIBA - 2,5mM
sistema com duas colunas HPIC CS 1.

CATION \ pH	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	3,0	3,5	4,5	5,0
La ³⁺	-	-	-	-
Ce ³⁺	-	-	-	-
Pr ³⁺	-	-	-	-
Nd ³⁺	-	-	-	-
Sm ³⁺	-	-	-	-
Eu ³⁺	-	-	-	-
Gd ³⁺	-	-	-	-
Tb ³⁺	ndf	~83	~32	~18
Dy ³⁺	ndf	41,6	~22	17,6
Ho ³⁺	96	34,4	17,6	14,4
Er ³⁺	78	28,0	15,6	12,0
Tm ³⁺	65	23,6	12,4	10,2
Yb ³⁺	53	19,4	10,0	8,4
Lu ³⁺	47	17,6	8,8	7,8
Y ³⁺	-	41,0	22,0	17,6

ndf: pico não definido

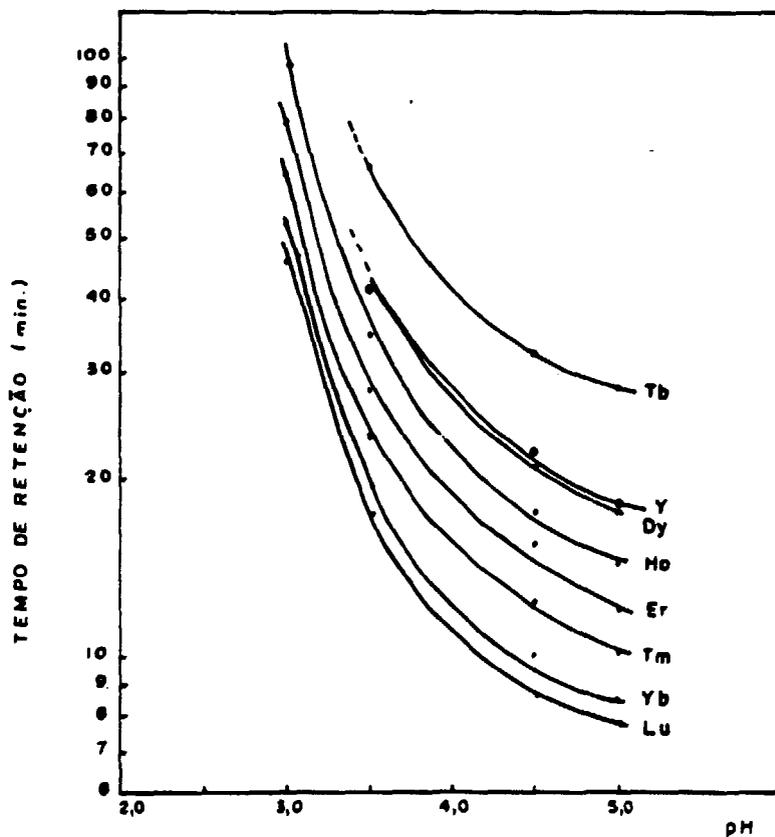


FIGURA III.11

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA - 2,5 mM
etilenodiamina - 2,0 mM
sistema com duas colunas HPIC CS 1

TABELA III.14

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS
E ÍTRIO EM FUNÇÃO DA VARIACÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0mM
HIBA - 2,5mM
sistema com uma colunas HPIC CS 1

CATION \ pH	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	3,5	4,0	4,2	4,5
La ³⁺	-	-	-	~80
Ce ³⁺	-	-	-	~52
Pr ³⁺	-	>58	~56	~42
Nd ³⁺	-	~40	~38	36,4
Sm ³⁺	-	~32	~30	29,2
Eu ³⁺	-	23,3	23,2	18,4
Gd ³⁺	-	18,0	17,8	16,8
Tb ³⁺	22,0	14,4	14,4	13,4
Dy ³⁺	16,8	10,6	10,9	9,6
Ho ³⁺	13,8	8,6	6,4	8,2
Er ³⁺	10,0	7,0	6,8	6,6
Tm ³⁺	9,4	5,8	5,6	5,4
Yb ³⁺	7,6	4,8	4,4	4,4
Lu ³⁺	6,8	4,4	4,4	4,0
Y ³⁺	15,8	10,0	10,6	8,6

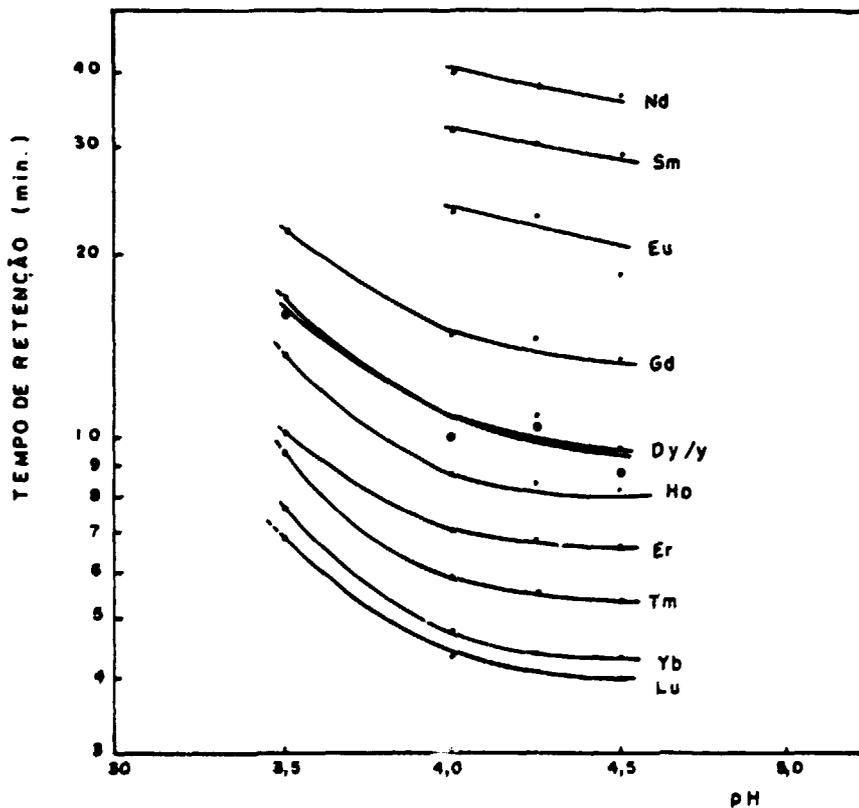


FIGURA III.12

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ITRIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA - 2,5 mM
etilenodiamina - 2,0 mM
sistema com uma coluna HPIC CS 1

tempos de retenção construíram-se gráficos mostrando o efeito das várias razões tartarato/etilenodiamina ou hidroxiisobutirato /etilenodiamina, em concentrações molares, em função do tempo de retenção dos elementos lantanídicos (Figuras III.3 a III.12).

No presente trabalho faz-se a apresentação dos tempos de retenção por meio de curvas da variação do logaritmo do tempo de retenção da terra rara em função do logaritmo da concentração do eluente. Estudaram-se as variações do tempo de retenção das terras raras e itrio nas condições descritas na Tabela III.14a.

Para determinar o tempo de retenção de cada uma das terras raras e do itrio, as respectivas soluções foram injetadas independentemente e em conjunto.

À medida que os resultados eram obtidos, fez-se uma seleção das condições de eluição para uma separação mais eficiente das terras raras . Com isso, o tipo de eluente, sua concentração e o pH eram variados. Deve-se lembrar que devido à grande diferença entre os valores das constantes de estabilidade das terras raras com o ácido tartárico e com o HIBA, os respectivos tempos de retenção são bem distintos.

Alguns lantanídios são muito retidos; em consequência disso, o tempo de retenção é muito alto, aparecendo longa cauda de eluição obtendo-se dessa forma somente um valor aproximado. Em alguns casos, a terra rara é tão retida que não se conseguiu definir o tempo de retenção. Em outras situações (Tabela III.11) os valores do tempo de retenção, para que sejam representados nas referidas curvas, é insuficiente devido ao alto valor de condutividade de eluente. Assim, separações das terras raras com concentrações de eluentes superiores a 4,0 mM ficam prejudicadas quanto à sensibilidade.

TABELA III.140

CORRELAÇÃO ENTRE AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS APLICADAS NA SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS COM AS FIGURAS E TABELAS

VARIÁVEL ESTUDADA	CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO			NÚMERO DE COLUMAS HPIC CS1 EM SÉRIE	NÚMERO CORRESPONDENTE	
	TART (mM)	en (mM)	pH		TAB.III.--	FIG. III.-
TART	0 a 4,0 [*]	2,0 [*]	4,5 [*]	2	4	3
en	2,0 [*]	1,5 a 3,0 [*]	4,5 [*]	2	6	5
pH	2,0 [*]	2,0 [*]	3,25 a 5,0 [*]	2	9	8
en	2,0 [*]	1,0 a 2,5 [*]	3,5 [*]	2	7	6
en	1,0 [*]	1,0 a 2,5 [*]	3,5 [*]	2	8	7
TART	1,0 a 2,0 [*]	1,0 [*]	3,5 [*]	2	5	4
CONC. HIBA						
HIBA	1,5 a 4,0 [*]	2,0 [*]	4,5 [*]	2	10	9
HIBA	2,0 a 3,0 [*]	4,0 [*]	4,5 [*]	2	11	-
en	1,0 a 3,5 [*]	2,5 [*]	4,5 [*]	2	12	10
pH	2,5 [*]	2,0 [*]	3,0 a 5,0 [*]	2	13	11
pH	2,5 [*]	2,0 [*]	3,5 a 4,5 [*]	1	14	12
vazão (0,7-4,0 mL/min)	2,5 [*]	1,54 [*]	4,5	1	15	13
	2,5 [*]	2,00 [*]	4,5	1	-	14

* mantido constante durante o experimento

Uma análise das figuras permitiu chegar a algumas conclusões. Pela Tabela III.4 pode-se observar que ao se trabalhar em concentrações mais baixas (1,0-1,5 mM de tartarato/ 2,0 mM de etilenodiamina) e sistema com duas colunas catiônicas em série, existe a possibilidade de se conseguir uma separação de algumas das terras raras pesadas, porém, com prejuízo para a eluição das terras leves, que são fortemente retidas (Tabela III.8 e Figura III.7).

Pode-se observar também que na ausência de tartarato somente as três últimas terras (Tm, Yb e Lu) são separadas. As demais terras são muito retidas apresentando tempos de retenção não-definidos. Este resultado poderá também ser explorado mais tarde para a separação dos lantanídeos.

Com relação ao pH do eluente, vê-se pela Figura III.8, que o tempo de retenção das terras aumenta com a diminuição do pH. Observa-se uma variação linear do tempo de retenção com o pH no intervalo 3,5 a 4,5 ; para valores de pH menores ou iguais a 3,5 tem-se a separação de algumas das terras intermediárias.

Em alguns casos, principalmente com pares de vizinhos como Ho/Dy, Dy/Y, Tb/Gd e Eu/Sm os tempos de retenção são muito próximos, não se conseguindo uma separação com tartarato de etilenodiamina como eluente.

Com HIBA e etilenodiamina como eluente em sistema com duas colunas separadoras catiônicas em série (Tabela III.10) consegue-se separar as terras pesadas, do Lu ao Tb. As terras leves são fortemente retidas pela resina, requerendo concentrações mais elevadas dos eluentes (>4 mM HIBA).

Nas condições de separação descritas nas Tabelas III.10 e III.11, pode-se observar que a concentração limite de trabalho com HIBA é 1,5 mM.

Pela Tabela III.13 e Figura III.11 pode-se observar que com $\text{pH} < 3,5$ e separação com duas colunas catiônicas não se consegue eluir as terras leves (do Gd ao La). À medida que o pH aumenta, o tempo de retenção das terras diminui. O intervalo observado de pH ideal é de 3,5 a 4,5. Concentrações baixas de etilenodiamina também não eluem totalmente as terras raras.

Com duas colunas catiônicas e HIBA as curvas de eluição para Tm, Er, Ho, Dy e Tb apresentaram ombros, não sendo eluídas quantitativamente. Por esta razão estudou-se a separação com uma só coluna (Tabela III.14). Conseguiu-se a separação do Eu e Sm , até então sem sucesso.

III.9 ESTUDO DO FLUXO DE ELUIÇÃO

Estudou-se a variação do tempo de retenção dos elementos lantanídicos em função do fluxo do eluente. Os resultados encontram-se nas Figuras III.13 e III.14 e na Tabela III.15.

CROMATOGRAMAS

Para os dois eluentes, tartarato de etilenodiamina e hidroxibutirato de etilenodiamina, os cromatogramas apresentaram picos negativos.

Nas Figuras III.15 a III.24 estão os cromatogramas das terras raras em diferentes condições de eluição. Em alguns casos estudados as terras raras não foram idealmente separadas.

Sendo o número de pratos teóricos (n) uma medida da eficiência de uma coluna cromatográfica para efetuar separações este foi calculado, a partir da equação :

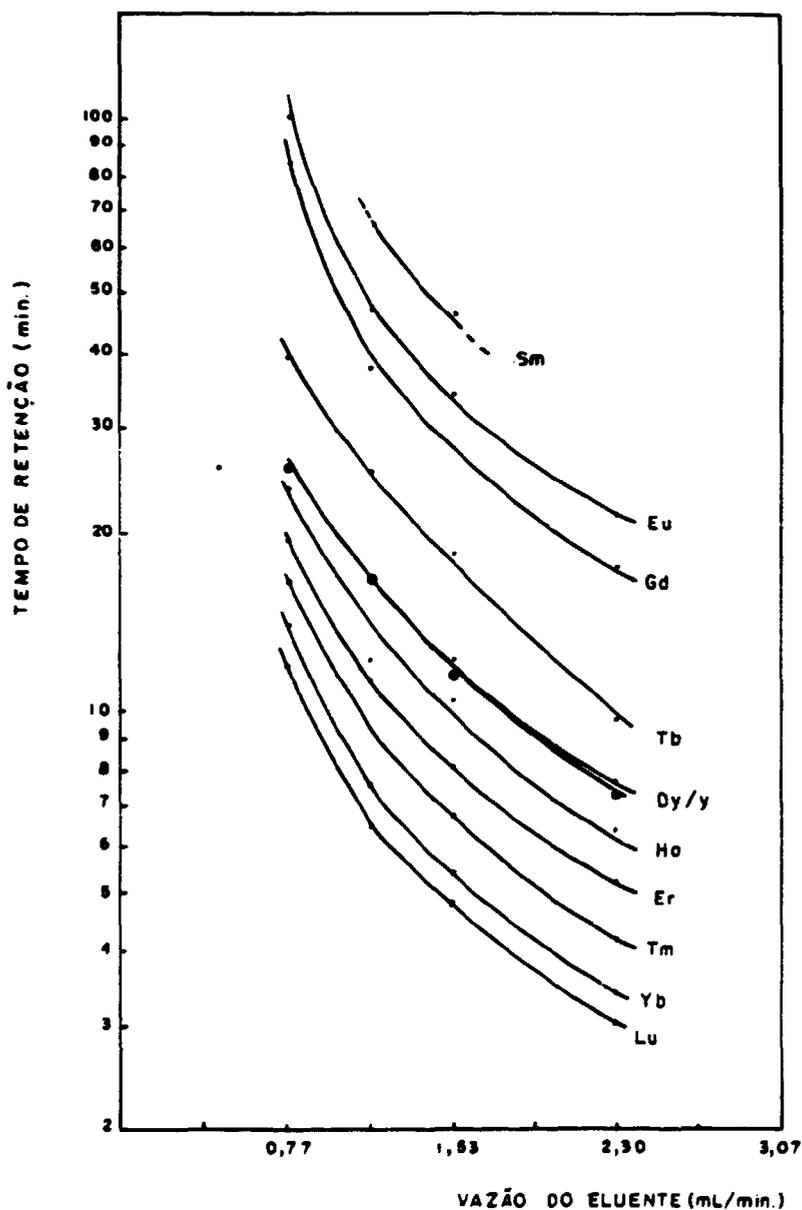


FIGURA III.13

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO
ITRIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA - 2,5 mM
etilenodiamina - 1,54 mM
sistema com uma coluna HPIC CS 1

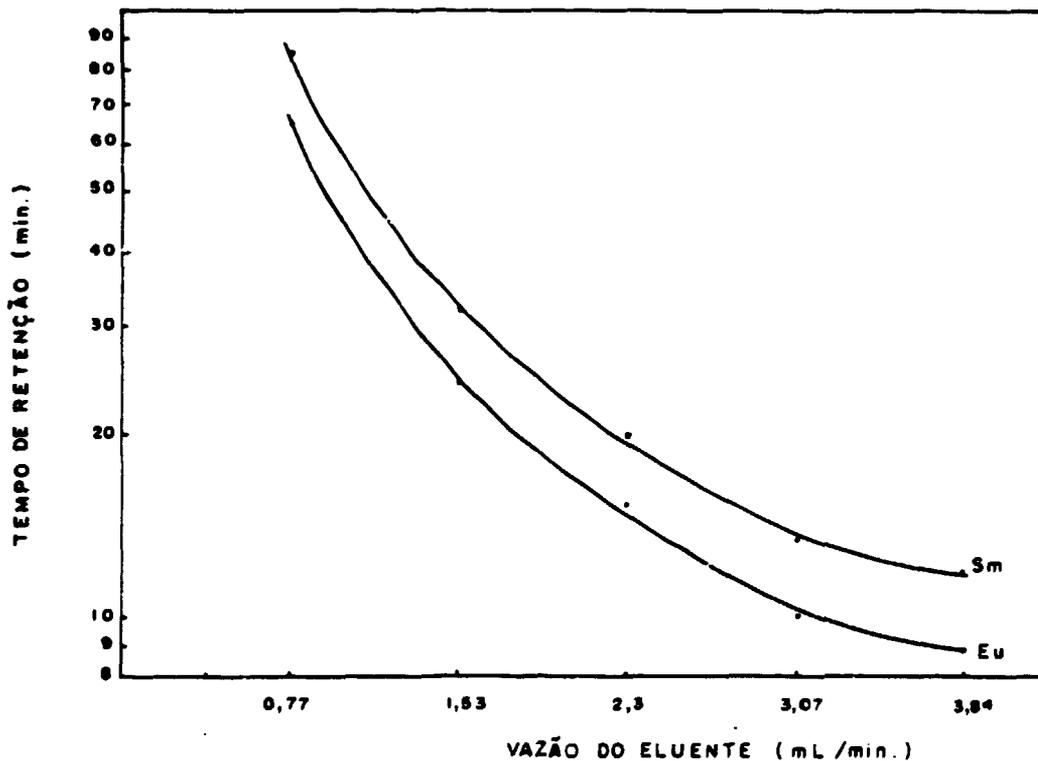


FIGURA III.14

VARIACAO DO TEMPO DE RETENCAO DO Eu E DO Sm
EM FUNCAO DA VAZAO DO ELUENTE

CONDICOES: HIBA - 2,5 mM
etilenodiamina - 2,0 mM
sistema com uma coluna HPIC CS 1

TABELA III.15

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO EM FUNÇÃO DA
VAZÃO DO ELUENTE

CONDIÇÕES: uma coluna HPIC CS 1
eluyente- HIBA (2,50 mM)/ en (1,54 mM)
pH 4,5

		TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
		0,77	1,15	1,53	2,3
CATION	vazão (mL/min)				
Sm ³⁺		ndf	65,8	45,6	ndf
Eu ³⁺		100,0	48,4	34,4	21,6
Gd ³⁺		82,4	37,2	27,6	17,6
Tb ³⁺		39,2	25,0	18,6	11,6
Dy ³⁺		26,4	16,4	12,2	7,6
Ho ³⁺		23,6	12,2	10,4	6,4
Er ³⁺		19,6	11,2	8,2	5,2
Tm ³⁺		16,6	9,2	6,8	4,2
Yb ³⁺		14,0	7,4	5,4	3,4
Lu ³⁺		12,4	6,4	4,8	3,0
Y ³⁺		25,2	15,6	11,4	7,2

ndf : pico não definido

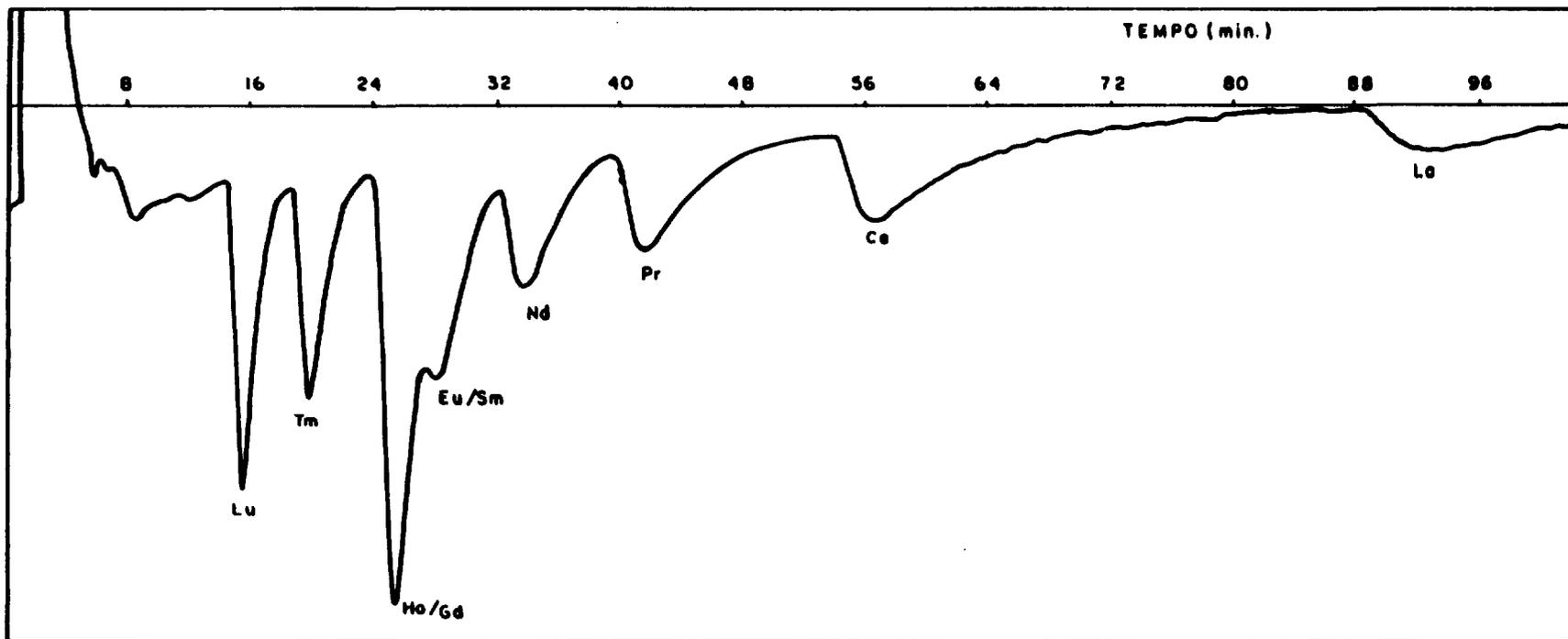


FIGURA III.15

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS

concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(80), Tm(75), Ho(80),
 Gd(80), Eu(75), Nd(80),
 Pr(80), Ce(80), La(75)

condições: eluente - tart. 2,0mM/en 1,0mM/pH 3,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 30 μS
 ajuste do registrador-500mV

número de pratos teóricos: 703

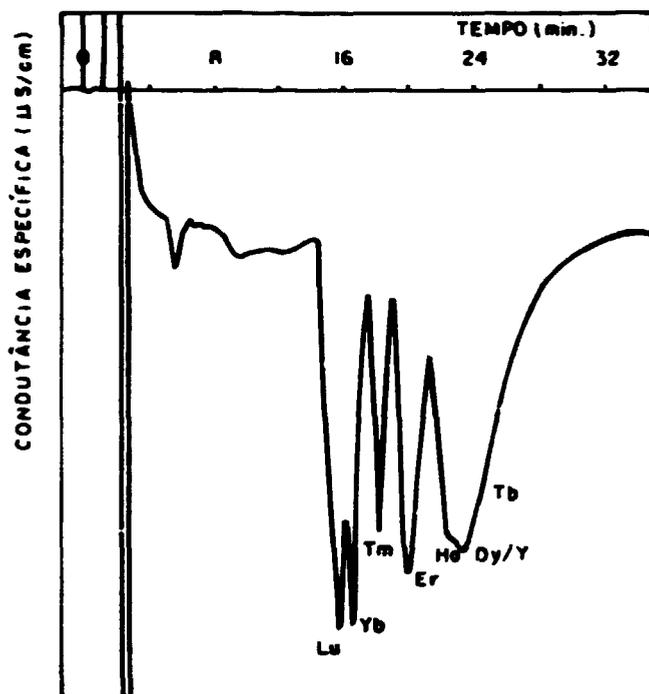


FIGURA III.16

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS
 concentrações (µg/mL): Lu(80), Yb(80), Tm(75),
 Er(110), Ho(80), Dy(90),
 Tb(85)

condições: eluente - tart. 2,0mM/en 1,0mM/pH 3,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 30 µS
 ajuste do registrador-500mV

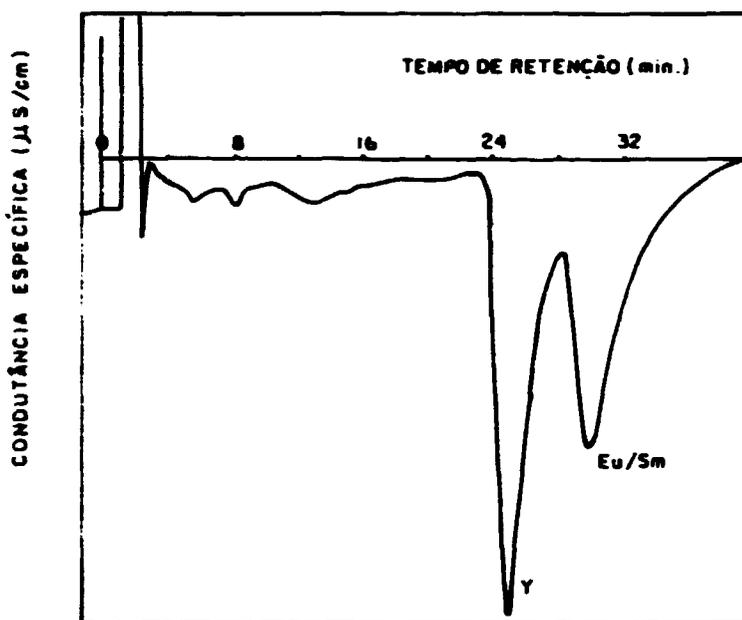


FIGURA III.17

CROMATOGRAMA DE UMA AMOSTRA DE Y, Eu e Sm
concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Y(80), Eu(78,8), Sm(80),

condições: eluente - tart. 2,0mM/en 1,0mM/pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1
sensibilidade do detector- 30 μS
ajuste do registrador-500mV

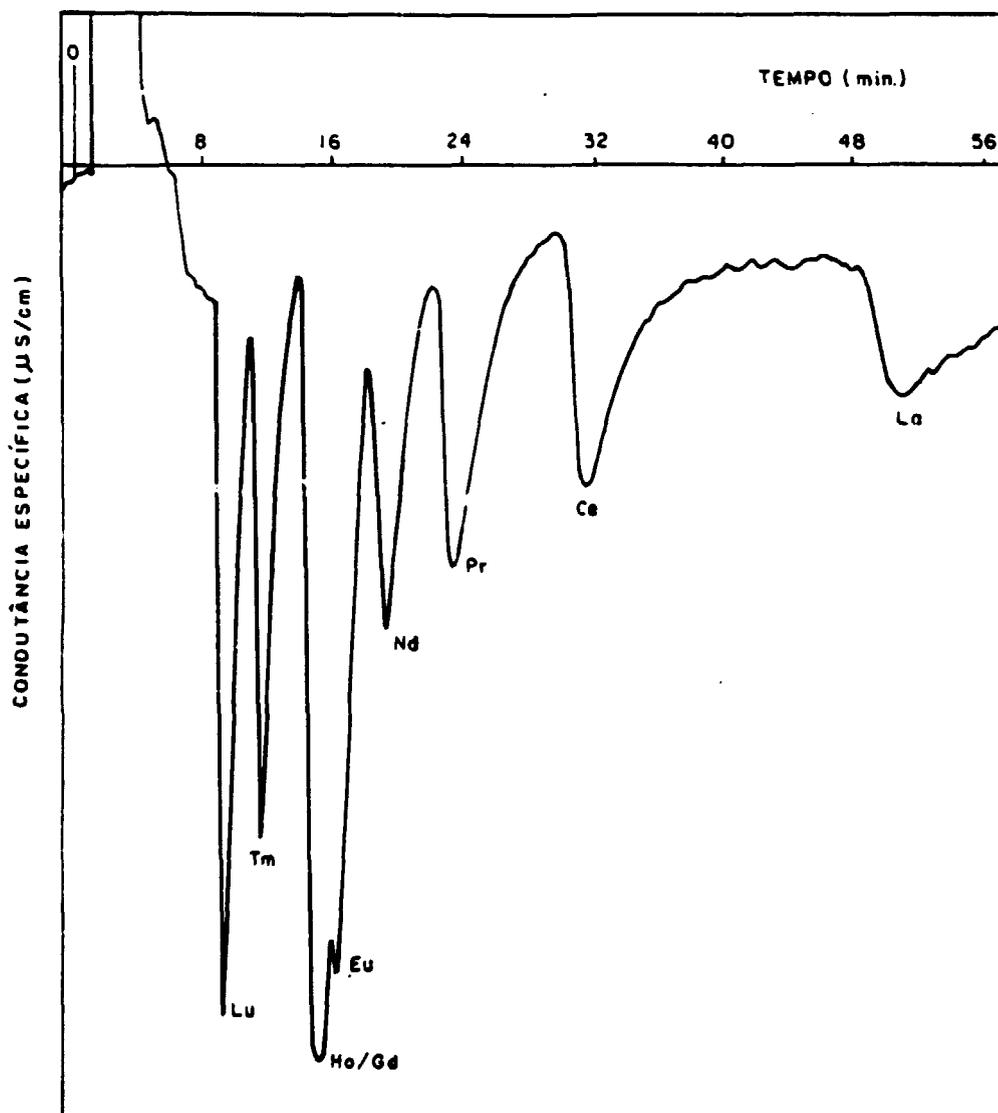


FIGURA III.18

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS
 concentrações (µg/mL): Lu(80), Tm(75), Ho(80),
 Gd(90), Eu(75), Nd(80),
 Pr(80), Ce(60), La(75)
 condições: eluente - tart. 2,0mM/en 2,5mM/pH 3,5
 sistema com duas colunas HPIC C5 1
 sensibilidade do detector- 10 µS
 ajuste do registrador-1 V
 número de pratos teóricos: 454

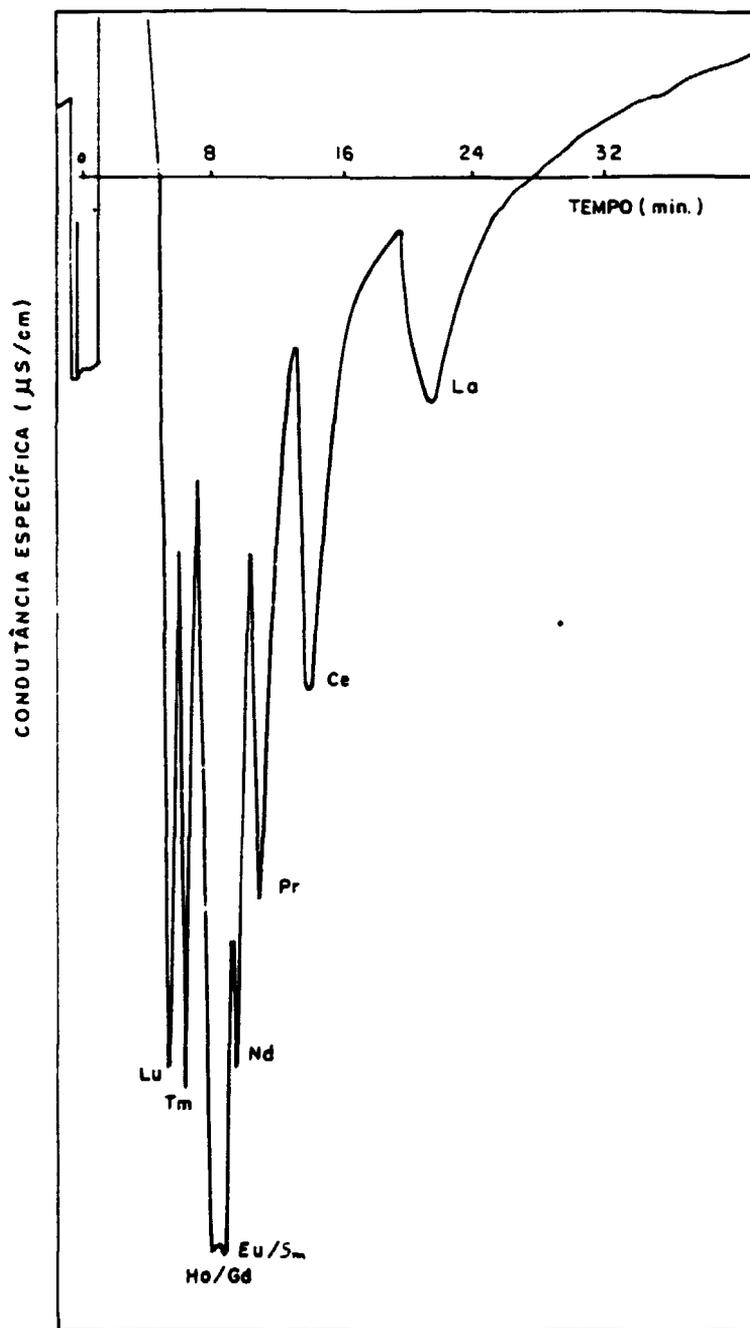


FIGURA III. 19

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS
 concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(80), Tm(75), Ho(80),
 Gd(80), Eu(75), Nd(80),
 Pr(80), Ce(80), La(75)
 condições: eluente - tart. 3,0mM/en 3,0mM/pH 3,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 30 μS
 ajuste do registrador-500mV
 número de pratos teóricos: 778

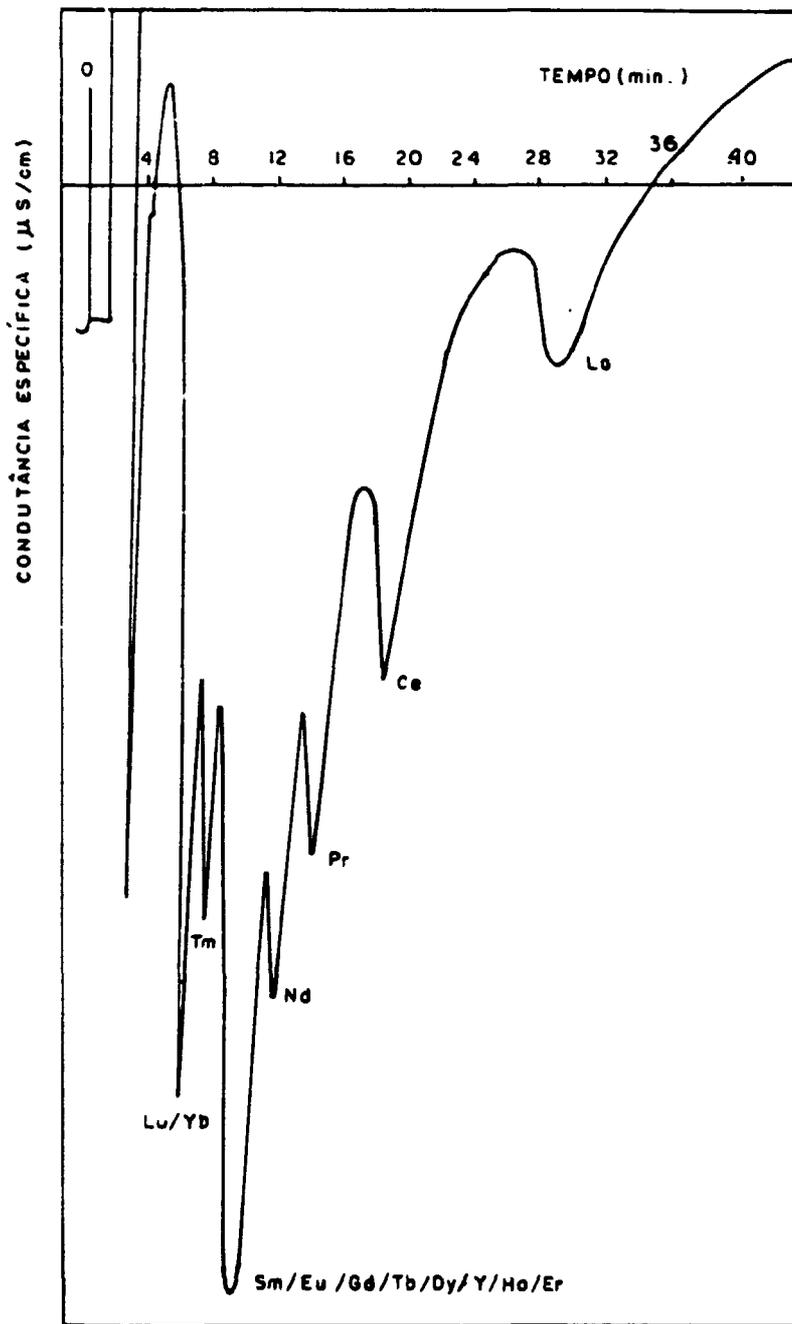


FIGURA III. 20

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS
 concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(80), Tm(75), Ho(80),
 Gd(90), Eu(75), Nd(80),
 Pr(80), Ce(80), La(75)

condições: eluente - tart. 2,0mM/en 2,2mM/pH 4,5
 sistema com uma coluna HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 10 μS
 ajuste do registrador-500mV
 vazão do eluente: 2,3 mL/min
 número de pratos teóricos: 778

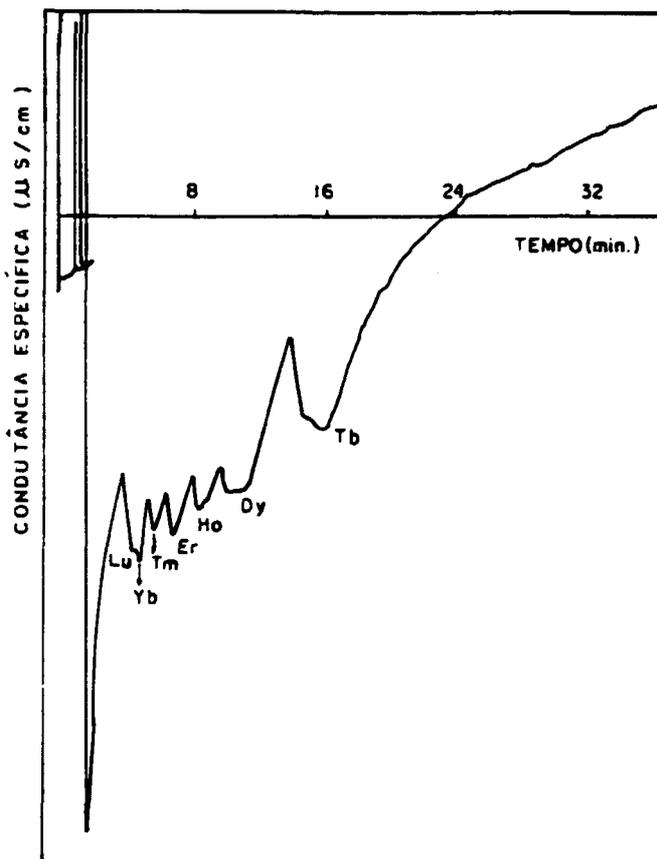


FIGURA III.21

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS
 concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(80), Yb(80), Tm(75),
 Er(110), Ho(80), Dy(90),
 Tb(85)

condições: eluente - HIBA 4,0mM/en 2,0mM/pH 4,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 300 μS
 ajuste do registrador-200mV

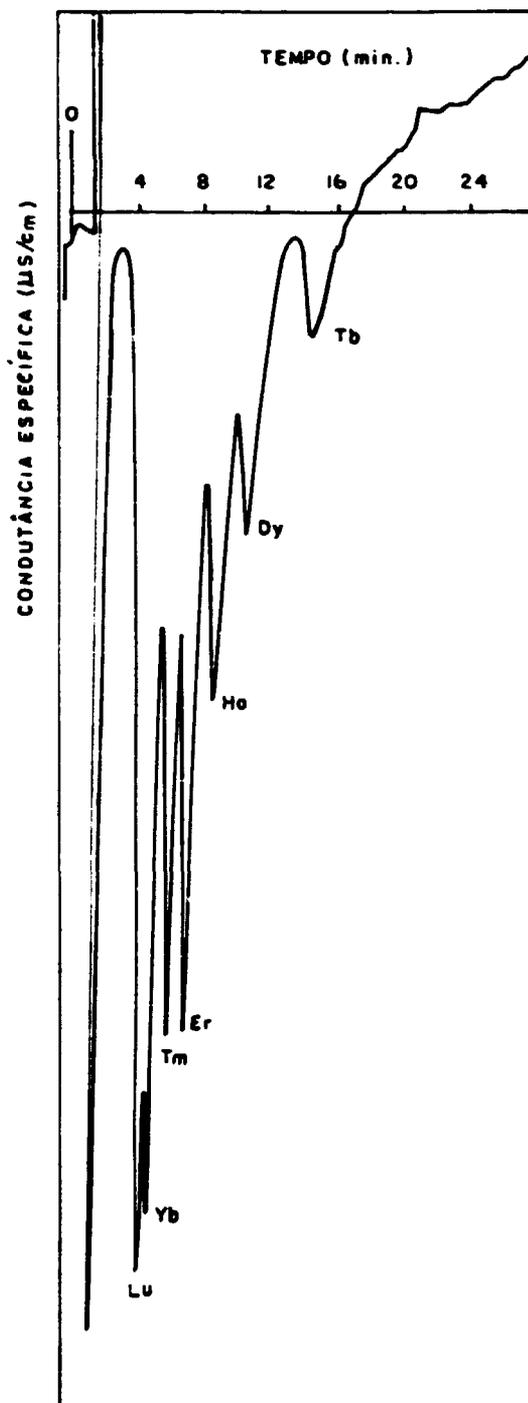


FIGURA III.22

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS
 concentrações (µg/mL): Lu(30), Yb(30), Tm(30),
 Er(40), Ho(30), Dy(40),
 Tb(40)
 condições: eluente - HIBA 2,0mM/en 2,5mM/pH 4,0
 sistema com uma coluna HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 10 µS
 ajuste do registrador- 1 V

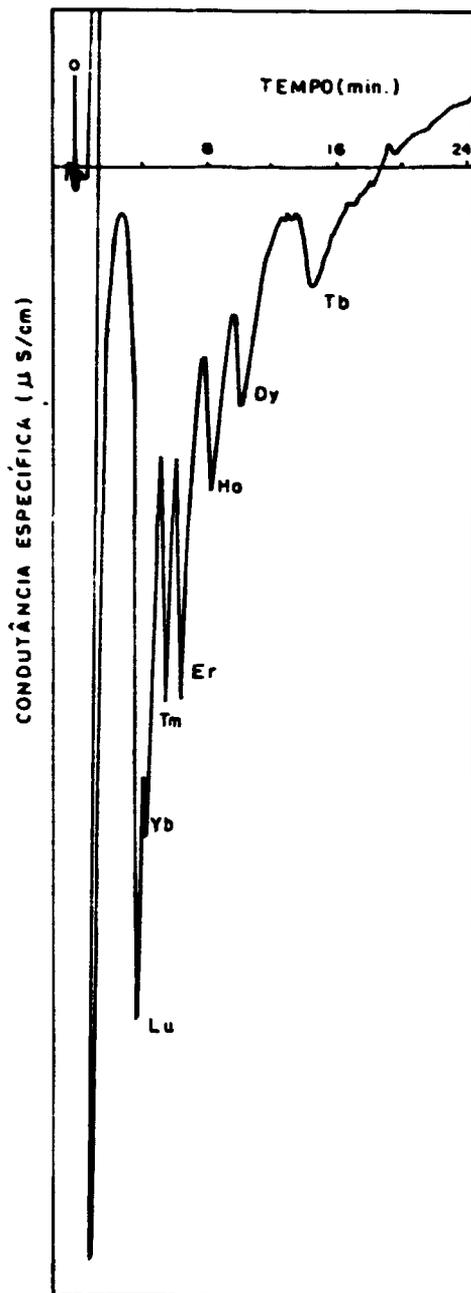


FIGURA III. 23

CROMATOGRAMA DE UMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS
 concentrações ($\mu\text{g/mL}$): Lu(30), Yb(30), Tm(30),
 Er(40), Ho(30), Dy(40),
 Tb(40)
 condições: eluente - HIBA 2,0mM/en 2,5mM/pH 4,5
 sistema com uma coluna HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 10 μS
 ajuste do registrador-1 V

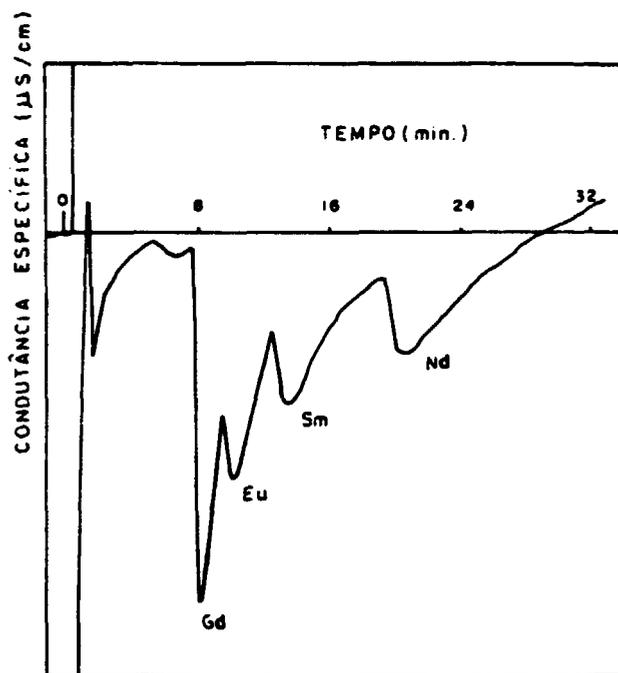


FIGURA III.24

CROMATOGRAMA DE SEPARAÇÃO DO Gd, Eu, Sm e Nd
concentrações (µg/mL): Gd(90),Eu(75),
Sm(80),Nd(80)
condições: eluente - HIBA 2,0mM/en 2,0mM/pH 4,5
sistema com uma coluna HPIC CS 1
sensibilidade do detector- 30 µS
ajuste do registrador- 500mV
vazão do eluente- 3,5 mL/min
número de pratos teóricos: 300

$$n = 16 \left(\frac{D}{W} \right)^2 \quad \text{(III.1)}$$

onde:

D - é a distância entre o máximo do pico e o instante em que foi introduzida a amostra;

W - é a largura do pico calculada a partir das tangentes do mesmo com o encontro da linha base do cromatograma.

Para cálculo do número de pratos teóricos nos sistemas estudados foi tomado como resultado a média de tres determinações de "n" para tres elementos distintos como Nd, Pr e Ce ou Dy, Ho e Tb, dependendo do cromatograma. Os valores calculados encontram-se nos respectivos cromatogramas.

Uma análise mais detalhada dos resultados e o estudo da separação dos pares de terras raras será discutido no capítulo IV.

III.10 LINEARIDADE E CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para se saber a faixa em que a resposta do detector é linear com a concentração dos ions em estudo e se as condições são as mais adequadas para a quantificação, é necessário construir curvas de calibração para cada elemento.

A partir da solução estoque dos lantanídeos foram preparadas soluções padrões.

A linearidade das respostas e as curvas de calibração foram obtidas variando-se o comprimento da coluna (uma ou duas colunas de separação em série) e também o tipo de eluente.

Como medida da quantificação foi utilizada a altura do pico. As curvas de calibração foram obtidas traçando-se a altura do pico em função da concentração do analito.

As Figuras III.25 a III.27 representam as curvas de calibração obtidas para os lantanídios, injetados individualmente, para duas colunas em série e tartarato de etilenodiamina como eluente. A Figura III.28 representa as curvas de calibração para alguns dos lantanídios com uma coluna de separação. As condições para de cada curva estão na própria figura.

Na Figura III.29 estão as curvas de calibração para os elementos lantanídios pesados e intermediários, injetados em conjunto, com duas colunas de separação em série e hidroxiiisobutirato de etilenodiamina como eluente. Nas Figuras III.30 a III.33 estão as curvas de calibração obtidas com uma coluna de separação.

III.11 EFEITO DE DIFERENTES IONS

Para verificar a seletividade da separação cromatográfica e as condições de estabilidade da amostra, foram adicionados à amostra, em concentração variável, diferentes ânions, cátions e agentes complexantes: nitrato, sulfato, perclorato, fluoreto, EDTA e o ion uranila.

III.11.1 ANIONS COMUNS

Uma vez que as terras raras apresentam comportamento semelhante, fez-se esse estudo apenas com duas terras raras : lantânio ou gadolínio.

A amostra contendo o lantanídio e o ion a ser estudado, em diferentes concentrações, foi injetada no

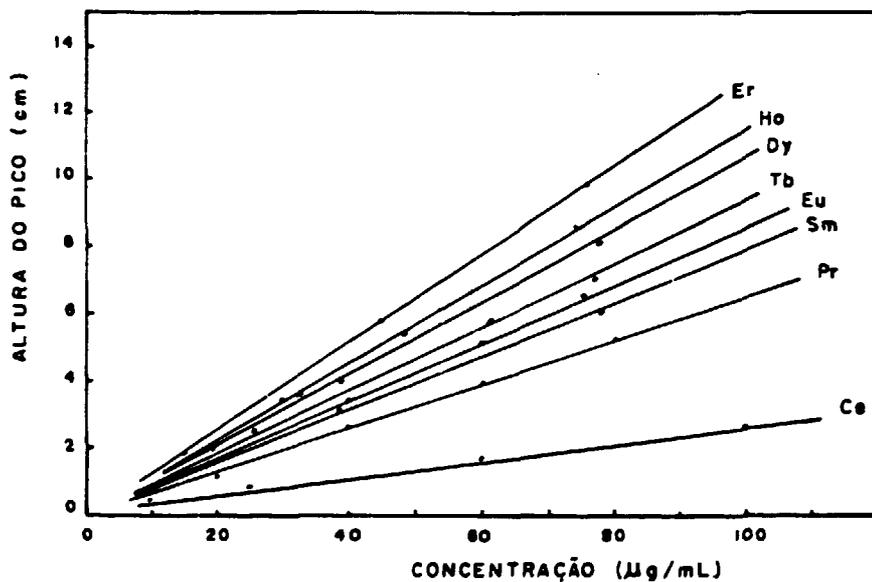


FIGURA III.25

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDIÇÕES: eluente- tart 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1
sensibilidade do detector- 30 µS
ajuste do registrador- 500 mV

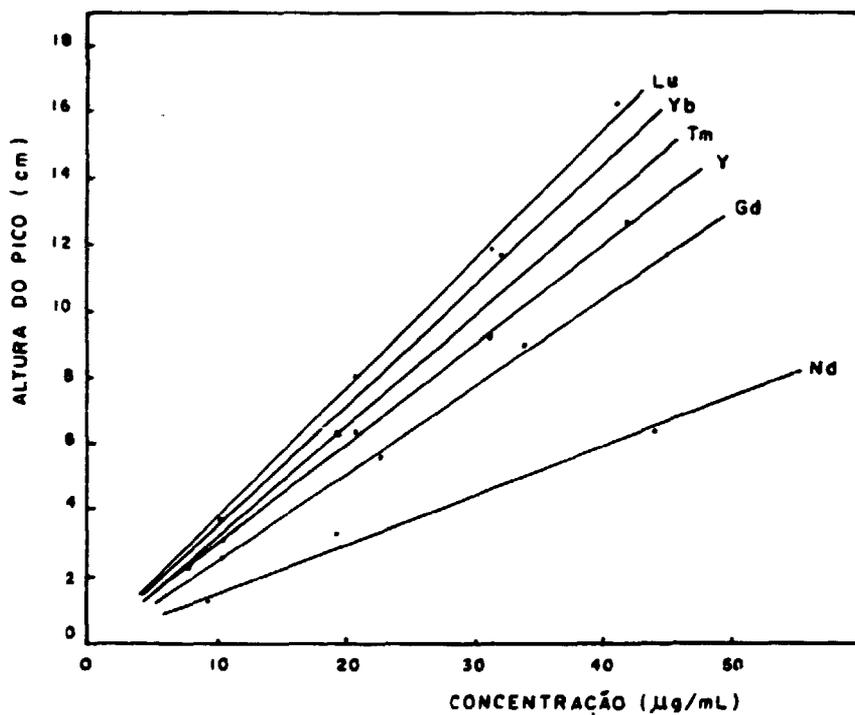


FIGURA III.26

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDICOES: eluente- tart 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 3,25
sistema com duas colunas HPIC CS 1
sensibilidade do detector- 10 µS
ajuste do registrador- 200 mV

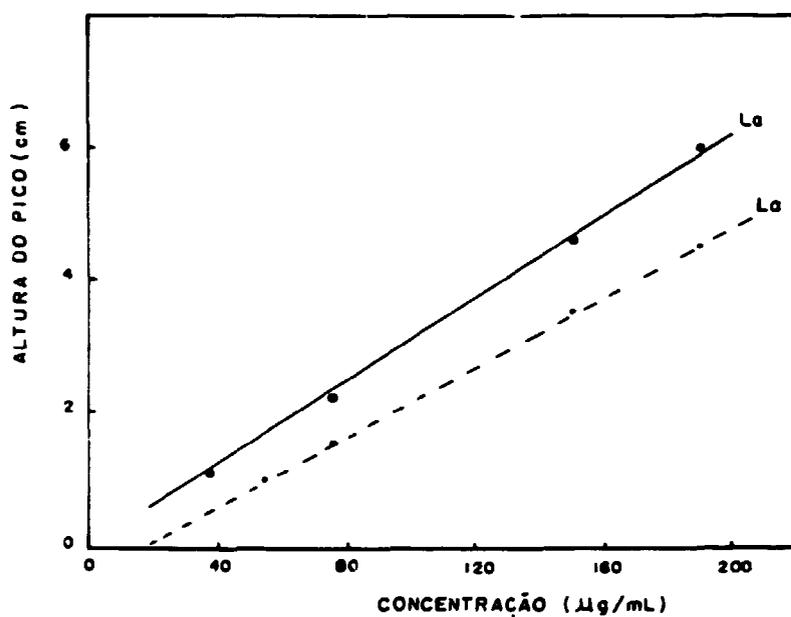


FIGURA III.27

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDICOES: sistema com duas colunas HPIC CS 1
 ---- eluente-tart 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 3,5
 ——— eluente-tart 3,0 mM/en 3,0 mM/pH 3,5

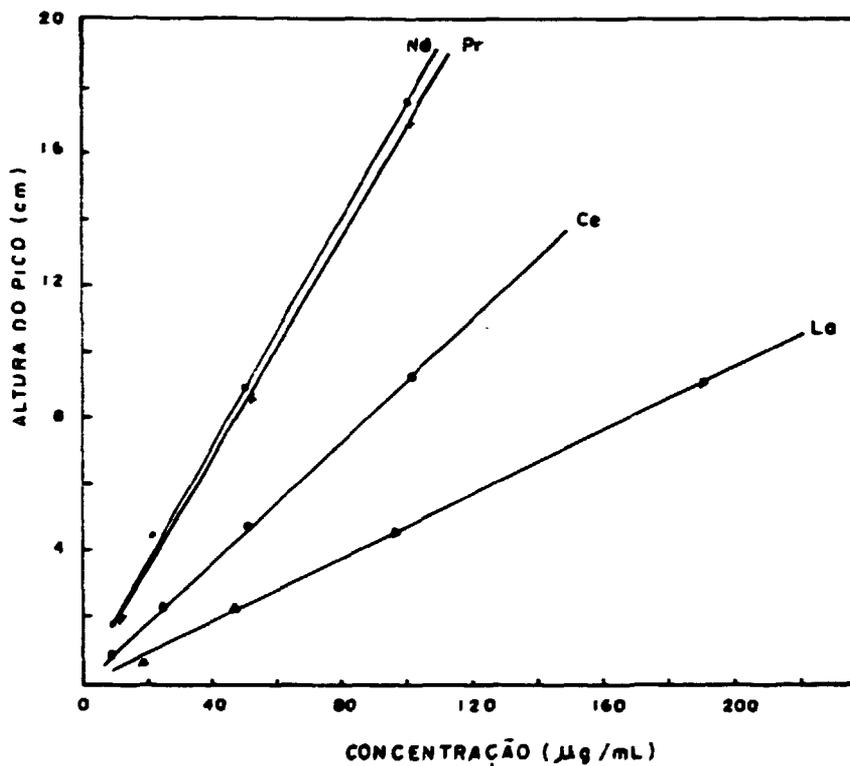


FIGURA III.28

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDIÇÕES: eluente-tart 2,0 mM/en 2,0 mM/pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

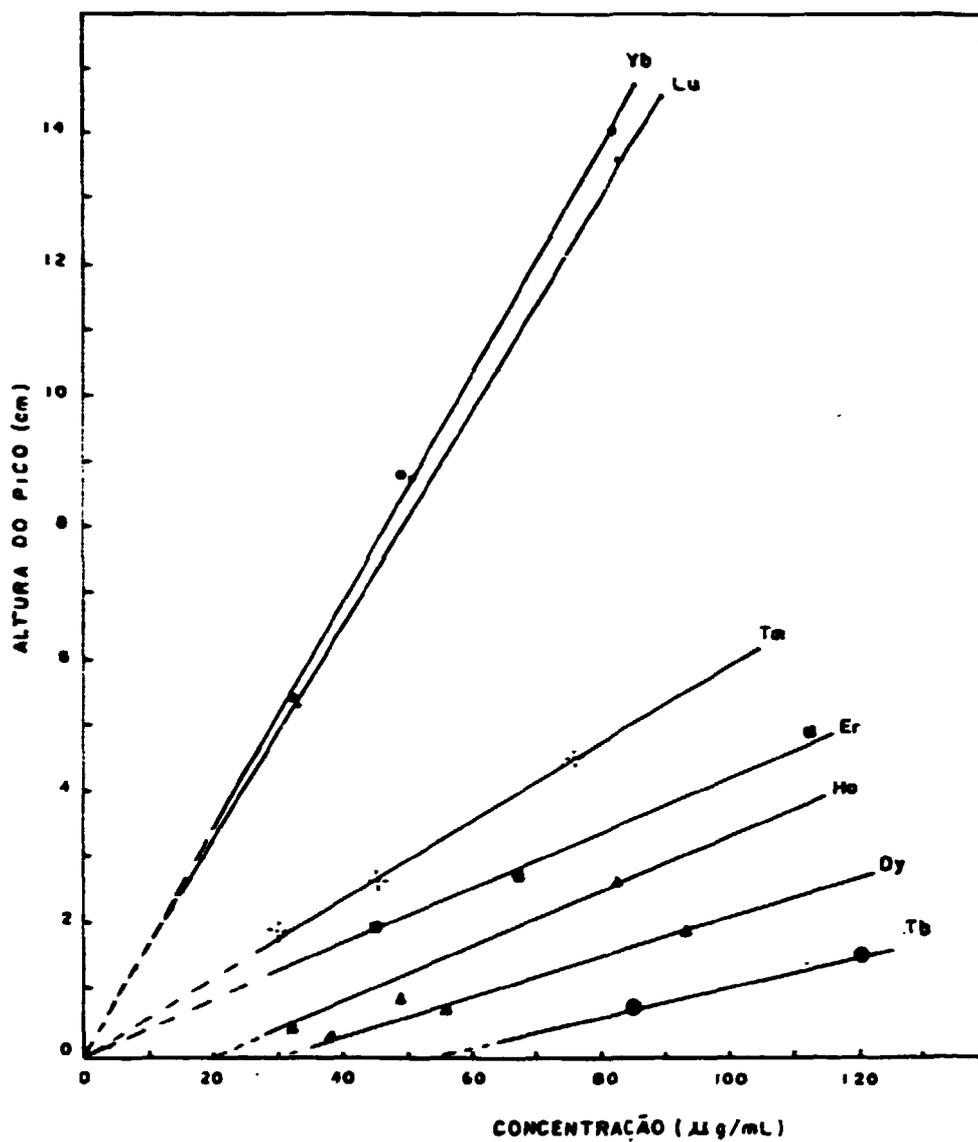


FIGURA III.29

CURVAS DE CALIBRACÃO DAS TERRAS RARAS

CONDICOES: eluente-HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/pH 4,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 10 µS
 ajuste do registrador- 1 V

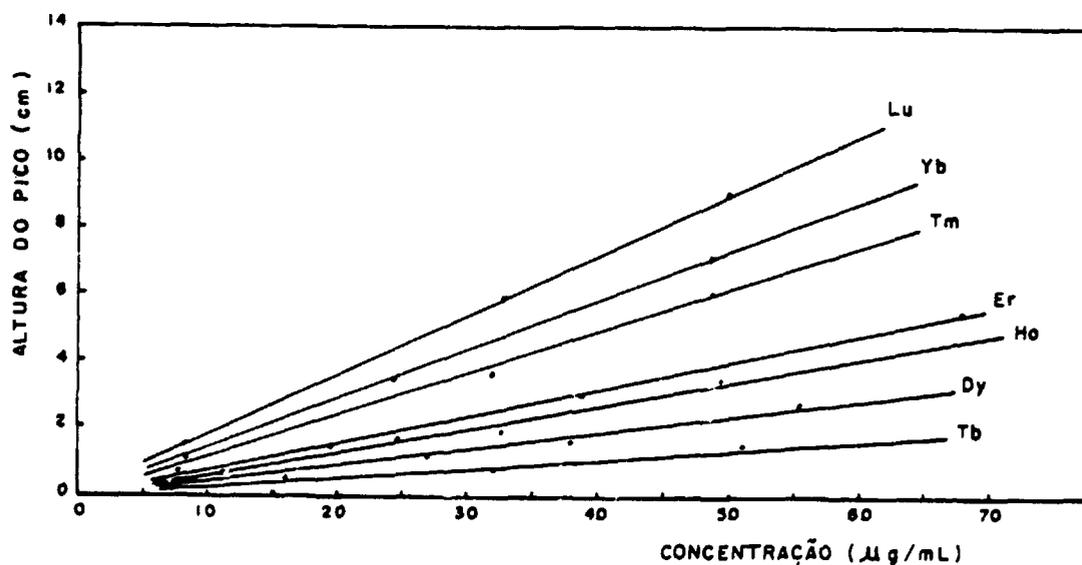


FIGURA III.30

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDIÇÕES: eluente-HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/pH 3,5
sistema com uma coluna HPIC CS 1
sensibilidade do detector- 10 μS
ajuste do registrador- 1 V

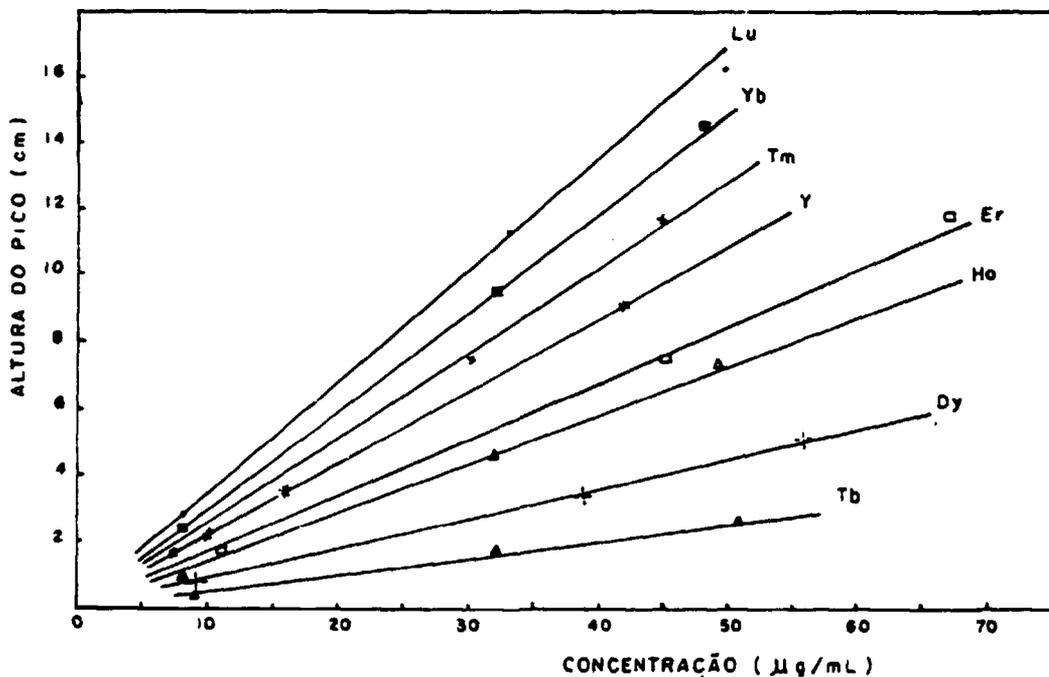


FIGURA III.31

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDIÇÕES: eluente-HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/pH 4,0
 sistema com uma coluna HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 10 μ S
 ajuste do registrador- 1 V

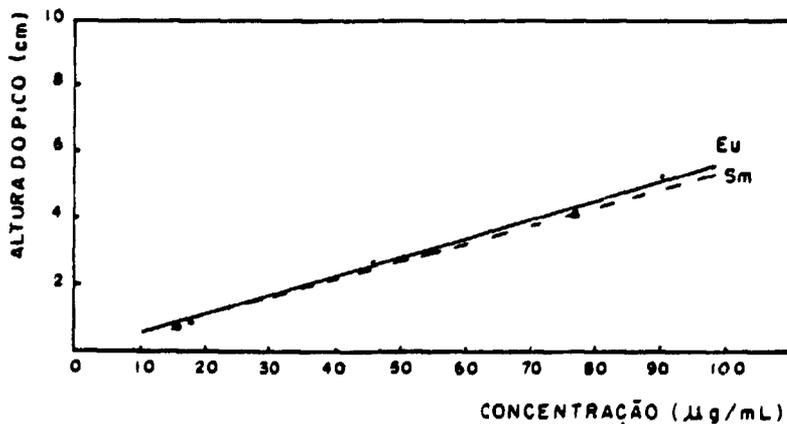


Figura III..32

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO Eu E Sm

Na mesmas condições citadas na Figura III.31,
 exceto no ajuste do registrados 500 nV

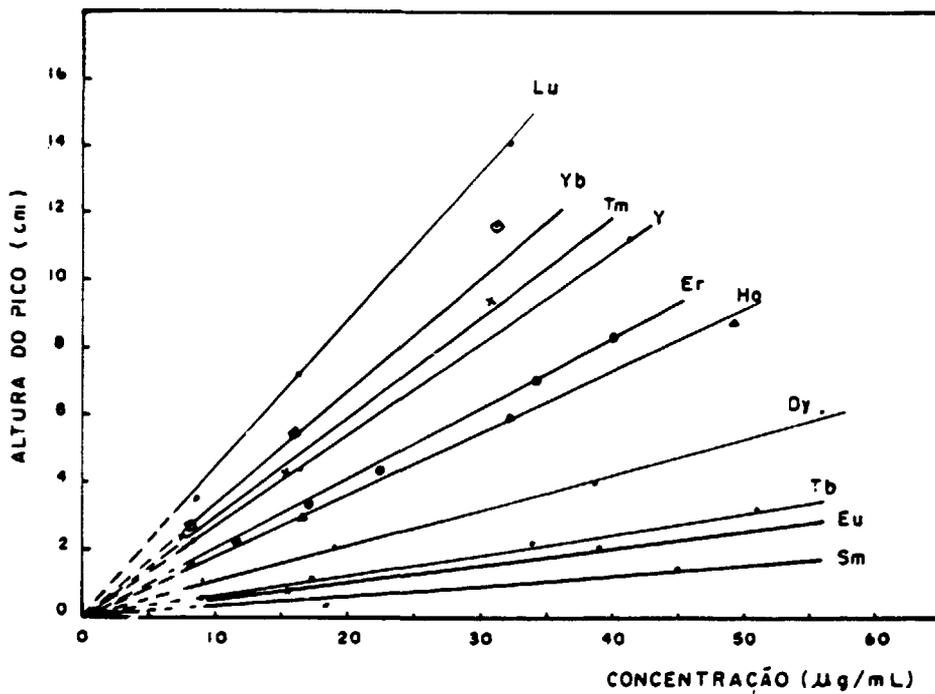


FIGURA III.33

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDIÇÕES: eluente-HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/pH 4,5
 sistema com uma coluna HPIC CS 1
 sensibilidade do detector- 10 µS
 ajuste do registrador- 1 V

cromatógrafo e registrada a altura do pico. Os resultados obtidos são apresentados na Figura III.34 . Pode-se observar que ions como nitrato, sulfato, perclorato e cloreto não alteram a altura do pico do lantânio. O mesmo se diz com respeito ao pH da amostra (0 a 4,5).

III.11.2 ANIONS COMPLEXANTES

Complexantes das terras raras como EDTA e fluoreto , cujo pK's são respectivamente 16,32 e 2,77 (LaF_2^{2+}), dão efeito negativo no pico e, se presentes em concentrações mais elevadas, complexam totalmente o lantanídeo fazendo que ele não seja retido na coluna (Figura III.34). Dessa forma, esses ions devem ser eliminados da amostra.

O ion fluoreto pode ser totalmente eliminado por evaporação com ácido clorídrico ou perclórico concentrado até secura (no mínimo duas vezes). A amostra é então retomada com água ou ácido clorídrico 0,05M e injetada no cromatógrafo. Os resultados de recuperação estão na Tabela III. 18.

III.11.3 ION URANILO

Foram adicionadas quantidades crescentes de urânio em amostras contendo gadolínio. Observou-se que o urânio não é retido nessas condições , sendo eluido no tempo correspondente ao volume morto da coluna, não interferindo na altura do pico do gadolínio, que é proporcional à concentração de gadolínio na amostra. Os resultados estão na Figura III.34.

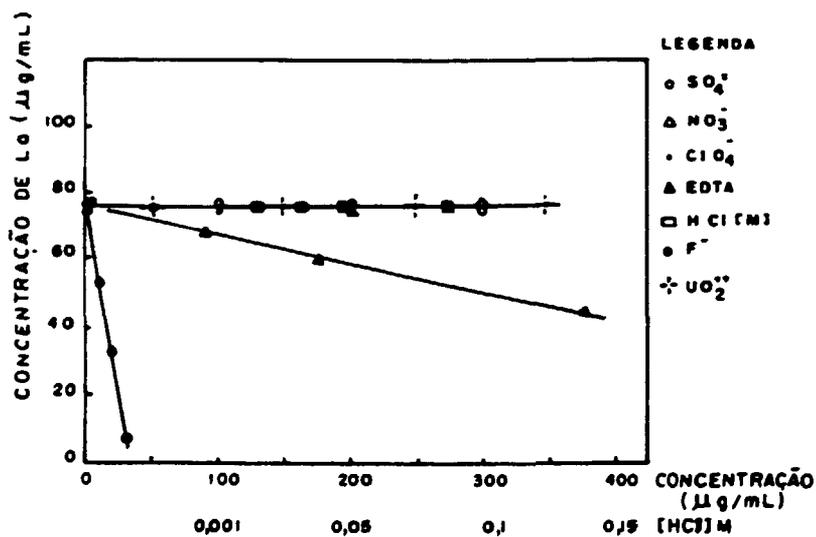


FIGURA III. 34

INTERFERENCIA DE ANIONS, CATIONS E COMPLEXANTES
NA DETERMINAÇÃO DAS TERRAS RARAS

CONDIÇÕES: tart 2,0 mM/ en 2,0 mM / pH 4,5

TABELA III.16

EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DO LANTANIO APÓS A
ELIMINAÇÃO DE FLUORETO

CONDIÇÕES: TART 2,0 mM/ em 2,0 mM/ pH 4,5
uma coluna HPIC CS 1

FLUORETO	LANTANIO				DPR (%)
	ADICIONADO (µg/mL)	ADICIONADO µg/mL	ENCONTRADO (µg/mL)		
1000	76,3	78,2	78,4	77,3	0,8
		77,2	78,2		
		78,4	77,2		

DPR : desvio padrão relativo

III.12 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE METAIS
ALCALINOS, ALCALINO- TERROSOS E Zn,Ni,
Cd,Mn e Pb NA DETERMINAÇÃO DOS
LANTANÍDIOS

Estudou-se o comportamento dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e de alguns metais como zinco, níquel, cádmio, manganês e chumbo, nas mesmas condições usadas para a separação dos elementos lantanídicos.

Dividiu-se o estudo em grupos. Em ensaios prévios verificou-se que os metais alcalinos não são retidos nas condições estudadas, sendo eluídos perto do volume morto da coluna. Os metais alcalino-terrosos e Zn,Ni,Cd,Mn e Pb são retidos e apresentam alguma variação no tempo de retenção. Assim, realizou-se o estudo variando a concentração e o tipo de eluente e seu pH. Os resultados estão nas Tabelas III.17 a III.22 e nas Figuras III.35 a III.38.

Nas Figuras III.39 e III.40 estão os cromatogramas dos metais alcalino-terrosos nos dois eluentes estudados. Para ambos, os picos são negativos.

Sendo eficiente a separação dos metais alcalino-terrosos foram determinadas, para esses elementos, as curvas de calibração. Os resultados estão na Figura III.41.

A partir dos resultados indicados nas Tabelas III.17 a III.22, pode-se observar que:

a) o tempo de retenção dos metais Zn, Ni, Mn e Cd, com exceção do chumbo ($t_r = 21$ min), é menor que o tempo de retenção do Lu (8,8 min);

TABELA III.17

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERROSOS EM FUNÇÃO DA CONCFNTRACÃO DE TARTARATO
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)						
	TART(mM)	0,0	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
Mg ²⁺		7,2	8,8	8,0	8,0	5,8	8,0
Ca ²⁺		9,8	9,8	8,0	8,0	7,2	7,8
Str ²⁺		11,8	11,2	10,4	10,2	9,2	10,0
Ba ²⁺		20,0	18,8	18,8	18,9	15,2	18,8

TABELA III.18

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERROSOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENO-
DIAMINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC em série

		TEMPO DE RETENÇÃO (min)		
		1,5	2,0	3,0
CATION	en(mM)			
Mg ²⁺		9,2	6,0	4,4
Ca ²⁺		13,2	8,0	5,6
Sr ²⁺		18,0	10,2	7,0
Ba ²⁺		24,6	18,8	11,4

TABELA III.19

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERROSOS EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0 mM
tartarato - 2,0 mM
sistema com duas colunas HPIC em série

		TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
CATION	pH	3,5	4,0	4,5	5,0
	Mg ²⁺		5,4	6,0	6,0
Ca ²⁺		7,4	6,0	8,0	8,4
Sr ²⁺		9,0	10,2	10,2	10,8
Ba ²⁺		14,6	16,8	16,8	18,0

TABELA III.20

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERRÓZOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA
NO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA - 2,5 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

		TEMPO DE RETENÇÃO (min)				
		1,0	1,5	2,5	3,0	3,5
CATION	en (mM)					
Mg ²⁺		8,4	8,4	5,4	4,6	4,2
Ca ²⁺		12,8	9,6	7,4	8,4	5,4
Sr ²⁺		18,0	11,6	8,9	7,8	7,2
Ba ²⁺		28,0	20,4	15,2	13,2	11,9

TABELA III.21

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DE Zn,Ni,Cd,Mn
 E Pb EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
 HIBA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina - 2,0 mM
 pH 4,5
 sistema com duas colunas HPIC CS1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	HIBA(mM)	1,5	2,5	3,5
Zn ²⁺		6,4	6,8	7,6
Ni ²⁺		6,0	6,4	6,4
Mn ²⁺		6,0	6,4	6,0
Cd ²⁺		5,4	6,0	6,0
Pb ²⁺		~21	~21	~21

TABELA III.22

ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERROSOS E Zn, Ni, Mn E Cd EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO
DE ETILENODIAMINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato - 1,0mM
pH 3,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)			
	en(mM)	1,0	1,5	2,0
Mg ²⁺		8,0	-	4,8
Ca ²⁺		12,0	-	6,8
Sr ²⁺		14,8	-	8,4
Ba ²⁺		26,0	-	14,4
Zn ²⁺		11,8	6,6	6,0
Ni ²⁺		10,2	6,2	6,0
Mn ²⁺		10,2	6,2	6,0
Cd ²⁺		8,6	5,6	6,0

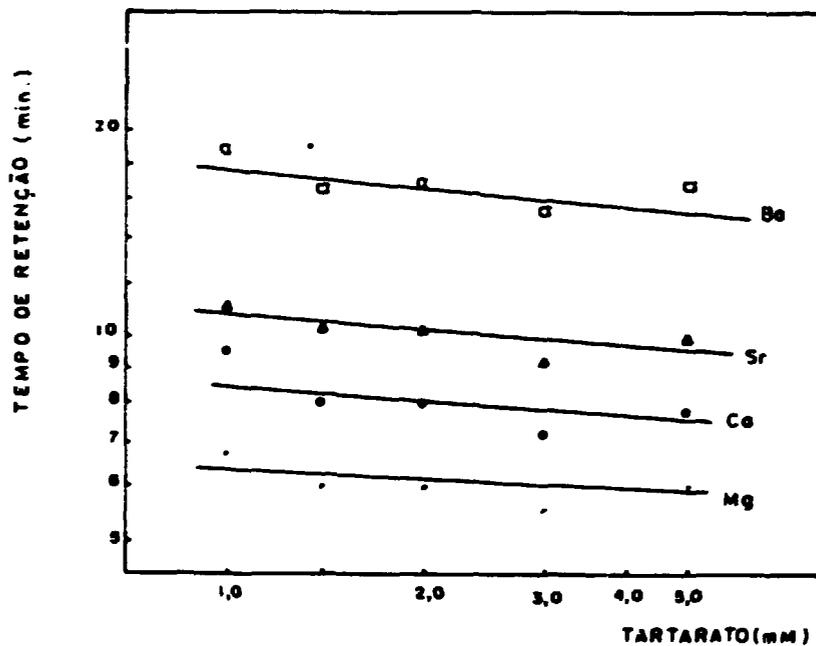


FIGURA III.35

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-TERROSOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TARTARATO NO ELUENTE

CONDIÇÕES: etilenodiamina 2,0 mM
 pH 4,5
 sistema com duas colunas HPIC CS 1

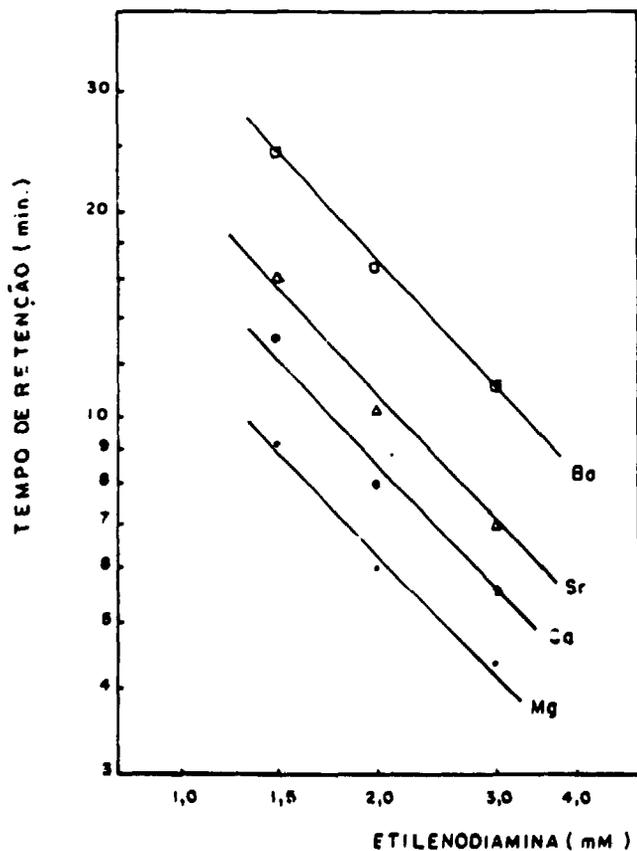


FIGURA III.36

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-TERROSOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIAMINA NO ELUENTES

CONDIÇÕES: tartarato 2,0 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

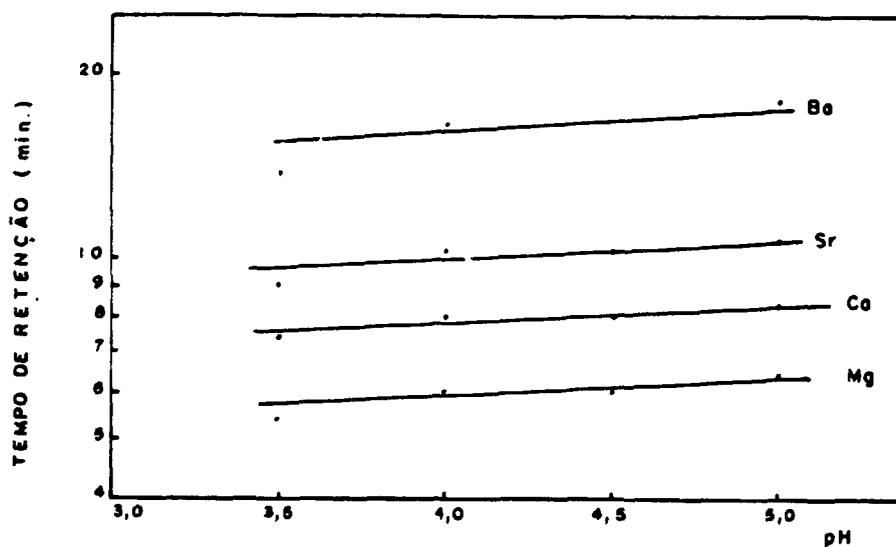


FIGURA III.37

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERROSOS EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: tartarato 2,0 mM
etilenodiamina 2,0 mM
sistema com duas colunas HPIC CS 1

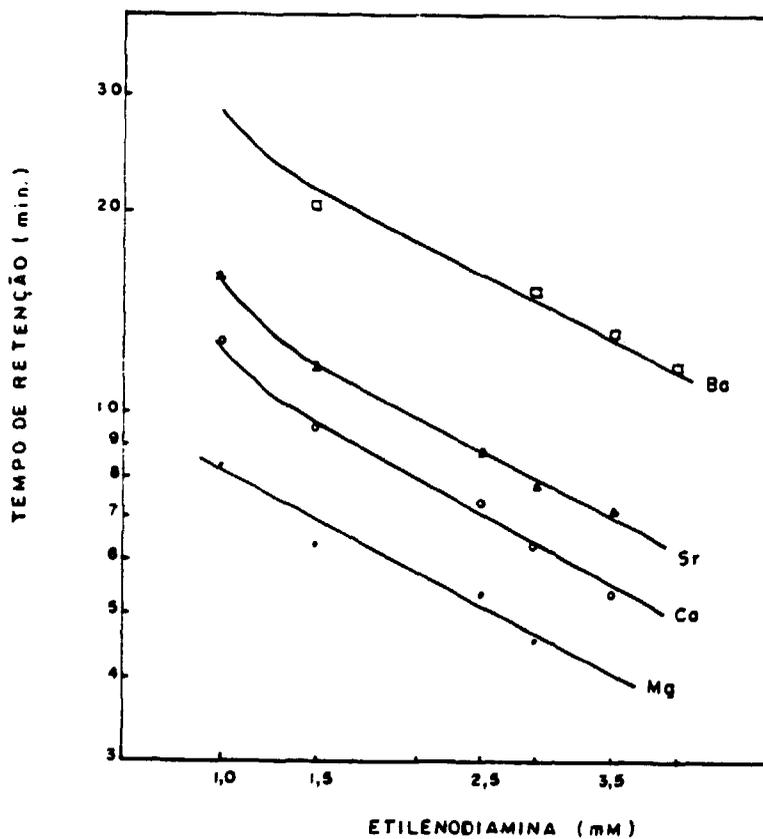


FIGURA III. 38

VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS METAIS ALCALINO-
TERROSOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILENODIA-
MINA NO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM
pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1

CONDUTIVIDADE ESPECÍFICA ($\mu\text{S. cm}^{-1}$)

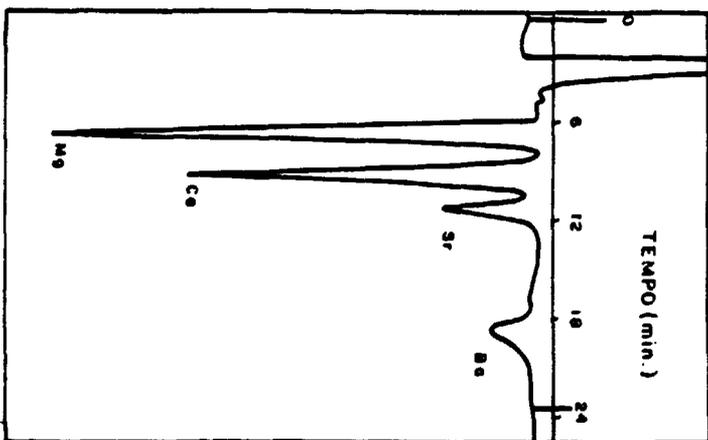


FIGURA III.39

CROMATOGRAMA DOS METAIS ALCALINO-TERRASOS
CONDICÕES: ELUENTE-TART 1,0 ml/EN 2,0 ml/PH 4,5
SISTEMA COM DUAS COLUNAS HPTC CS 1
SENSIBILIDADE DO DETECTOR-30 μS
AJUSTE DO REGISTRADOR-1 V

CONDUTIVIDADE ESPECÍFICA ($\mu\text{S. cm}^{-1}$)

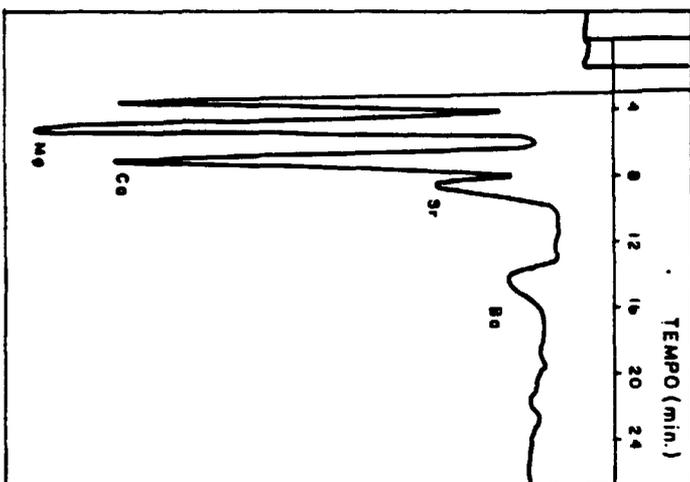


FIGURA III.40

CROMATOGRAMA DOS METAIS ALCALINO-TERRASOS
CONDICÕES: ELUENTE-ÁGUA 1,5 ml/EN 2,0 ml/PH 4,5
SISTEMA COM DUAS COLUNAS HPTC CS 1
SENSIBILIDADE DO DETECTOR-10 μS
AJUSTE DO REGISTRADOR-10

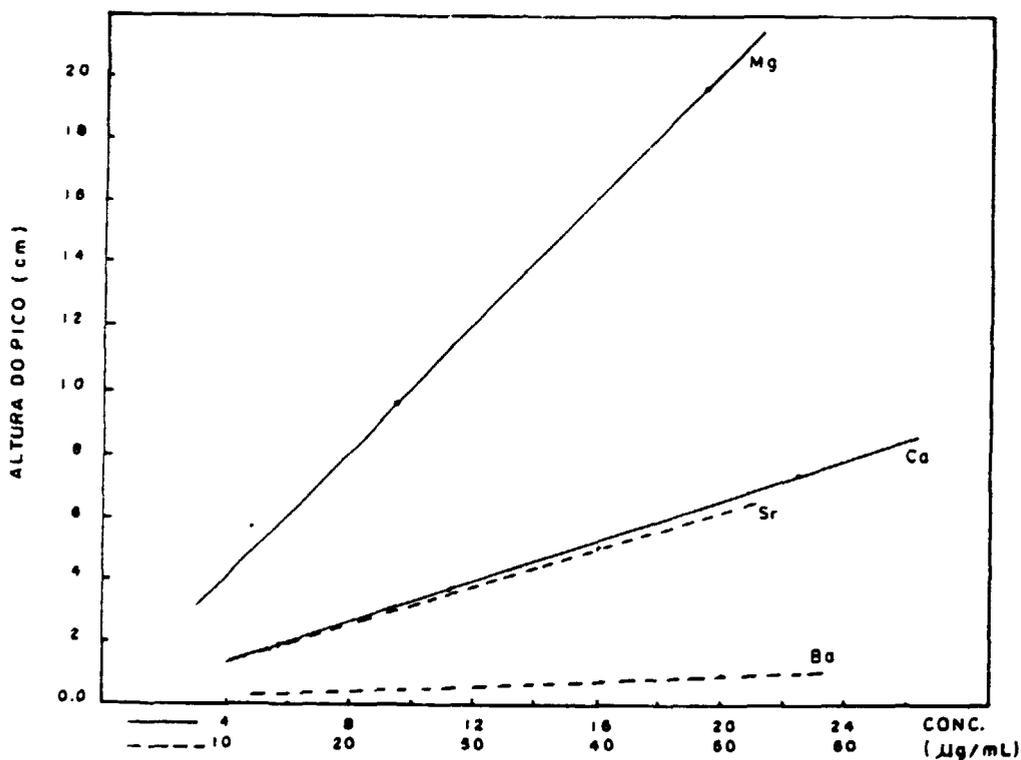


FIGURA III.41

CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS METAIS ALCALINO-
TERROSOS

CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM/ EN 2,0 mM/ pH 4,5
sistema com duas colunas HPIC CS 1
sensibilidade do detector - 10 µS
ajuste do registrador- 1 V

b) para obter uma separação efetiva dos metais de transição entre si é necessário trabalhar com eluentes bem mais diluídos, da ordem de 1 mM;

c) Os metais alcalino-terrosos são quantitativamente separados entre si. O estrôncio e o bário possuem tempos de retenção próximos aos das terras raras pesadas;

Observou-se, em ensaios prévios, que o tório e o alumínio, são fortemente absorvidos nas condições estudadas podendo, com o tempo, envenenar o leito da resina.

III.13 QUANTIFICAÇÃO

Uma vez separados e identificados os picos dos elementos lantanídicos pelos seus respectivos tempos de retenção, a quantificação é feita por comparação das respostas obtidas para a amostra e para o padrão. Neste trabalho, fez-se uso do método de quantificação com uso do padrão externo e também, pelo método de adição de padrão. O método que utiliza o padrão externo é mais rápido, porém, o método de adição de padrão reduz a possibilidade de interferência de outras espécies.

III.14 REPRODUTIBILIDADE

A reprodutibilidade das medidas feitas por cromatografia de íons para os elementos lantanídicos estão nas Tabelas III.23 e III. 24. Os dados correspondem a uma medida de sete determinações ao nível de concentração de 40µg/L. O registro dos cromatogramas para cada elemento foi obtido num mesmo período de 5 horas.

A reprodutibilidade das medidas é maior quando se tem o controle térmico do sistema. O ideal seria trabalhar com um isolante térmico nos componentes ativos do sistema cromatográfico (colunas, detector e suportes de colunas) para se obter o máximo de sensibilidade e precisão.

TABELA III.23

REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS NA DETERMINAÇÃO DOS
ELEMENTOS LANTANÍDICOS PESADOS.

CONDIÇÕES: uma coluna separadora HPIC CS1
eluyente- HIBA 1,0 mM/ em 2,5 mM, pH 3,5
concentração de cara terra rara 40µg/mL

CATION	ALTURA DO PICO (cm)							DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
	1	2	3	4	5	6	7	
Tb ³⁺	2,2	2,2	2,1	1,9	2,1	2,2	2,3	5,9
Dy ³⁺	4,6	4,6	4,8	4,2	4,5	4,8	4,8	5,1
Ho ³⁺	6,0	6,0	6,2	5,7	5,9	6,2	6,0	2,8
Er ³⁺	6,8	6,8	6,8	6,6	6,7	6,9	6,8	1,1
Tm ³⁺	9,2	9,2	9,2	9,0	9,1	9,3	9,2	1,0
Yb ³⁺	11,6	11,8	11,8	11,4	11,6	11,9	11,6	1,5
Lu ³⁺	14,6	14,8	15,0	14,4	14,6	15,0	14,6	1,5

TABELA III.24

REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS NA DETERMINAÇÃO DOS LANTANÍDIOS
LEVES E INTERMEDIÁRIOS

CONDIÇÕES: HIBA 2,0mM/En 2,0mM/pH 4,5 (PARA Gd, Eu, E Sm)

TART 2,0mM/En 2,0mM/pH 4,5 (PARA Nd, Pr, Ce E La)

CONCENTRAÇÃO DE CADA TERRA RARA 40 µg/mL

CÂTION	ALTURA DO PICO (cm)						DPR (%)
Gd ³⁺	10,6	10,6	10,6	10,8	10,4	10,8	1,4
Eu ³⁺	7,6	7,6	7,8	7,8	7,6	7,8	1,4
Sm ³⁺	3,0	3,0	3,2	3,2	3,0	3,2	3,5
Nd ³⁺	7,5	7,4	7,6	7,3	7,4	7,3	1,5
Pr ³⁺	7,0	7,1	6,9	7,0	7,2	7,0	1,5
Ce ³⁺	3,5	3,2	3,4	3,5	3,6	3,5	3,9
La ³⁺	2,5	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	4,7

DPR : DESVIO PADRAO RELATIVO

A flutuação da temperatura na medida condutométrica, principalmente em sistemas sem supressão, exerce um grande efeito. O coeficiente de variação da condutividade em relação à temperatura é de $2\%/^{\circ}\text{C}$ (76). O fator de separação das terras raras por troca iônica também é afetado pela temperatura.

As medidas quantitativas dos elementos lantanídicos também dependem da presença ou não de outros elementos do mesmo grupo, devendo ser observado o efeito matriz.

Nas tabelas III.23 e III.24 apresentam-se os resultados da reprodutibilidade da altura dos picos e nas Tabelas III.25 e III.26 a reprodutibilidade dos tempos de retenção.

III.15. EFEITO DA MATRIZ E INTERFERÊNCIAS DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS VIZINHOS SOBRE A SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Discute-se, nesse item, o efeito da matriz, suas causas e conseqüências.

É muito difícil a escolha de uma única concentração de eluente que leve a separações convenientes das terras raras.

O efeito da matriz é um fenômeno rotineiramente considerado no desenvolvimento de qualquer método, dando-se também importância ao problema da variação da composição do material a ser analisado.

Nos estudos aqui relatados usaram-se amostras contendo somente óxidos de terras raras. É necessário, portanto, estudar a interferência e em que faixa de

TABELA III. 26.

REPRODUTIBILIDADE DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS
 ELEMENTOS LANTANÍDICOS PESADOS E ITRIO
 CONDIÇÕES: uma coluna separadora HPIC CS1
 eluente -HIBA 2,0 mM/ em 2,5 mM, pH 3,5
 concentração de cada elemento 40µg/mL

CATION	TEMPO DE RETENÇÃO (min)						DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
Tb ³⁺	14,6	15,2	14,8	14,8	14,4	14,6	1,9
Dy ³⁺	10,6	10,8	10,2	10,6	10,4	10,4	2,0
Ho ³⁺	8,6	8,6	8,5	8,5	8,5	8,5	0,6
Er ³⁺	7,0	7,0	6,9	6,9	6,9	7,0	0,8
Tm ³⁺	6,0	5,8	5,8	5,8	6,0	5,8	1,7
Yb ³⁺	4,8	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	2,3
Lu ³⁺	4,4	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	1,9
Y ³⁺	10,2	10,4	10,0	10,2	10,2	10,2	1,2

concentração a presença de um lantanídeo vizinho causa na determinação de outro lantanídeo.

Prepararam-se amostras contendo todas as terras raras e o ítrio em presença de excesso de uma das terras.

Na Tabela III.27 apresentam-se os resultados de separação e recuperação das terras raras e do ítrio em presença de excesso de um desses elementos (efeito da matriz).

TABELA III-27

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DAS TERRAS RARAS E DO ÍTRIO EM PRESENÇA DE EXCESSO DE UM DESEES ELEMENTOS (EFEITO DA MATRIZ)
(15 µg/ml DE CADA TERRA RARA NA MISTURA)

ION EXCES INTER SO PERER MOLAR TE (vezes)	RECUPERAÇÃO (%)											Cp	Lp	
	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Y	Dy	Tb	Pr	Nd	Sm			Eu
10	***	-	-	98.0	-	-	104.2	97.3	100.6	99.9	100.0	94.0	92.0	100.0
100	***	-	-	96.0	-	-	99.4	98.6	99.4	101.2	100.4	96.9	96.0	100.0
100	-	***	1000	96.0	-	-	101.0	99.6	98.6	100.5	104.2	100.0	98.0	100.0
100	-	***	-	***	-	-	98.6	99.4	98.7	104.9	110.4	100.0	98.0	100.0
100	-	-	***	***	-	-	98.0	108.0	100.0	108.5	100.0	100.0	99.6	100.0
100	-	-	***	***	-	-	98.5	99.0	109.4	97.9	98.2	110.0	98.0	98.6
100	-	-	***	***	-	-	97.3	98.0	109.9	104.1	107.0	96.9	102.0	98.8
100	98.5	-	-	***	-	-	-	-	100.0	93.8	100.0	121.4	93.0	98.0
100	99.5	98.4	-	***	-	-	-	-	98.4	100.0	116.0	100.0	94.0	98.4
100	102.0	98.5	96.5	-	-	-	-	-	92.4	93.4	107.2	98.3	93.0	98.0
100	98.6	102.5	-	-	-	-	***	-	96.0	100.0	100.0	97.4	109.3	98.9
100	98.5	99.0	98.0	98.0	-	-	***	-	-	-	-	-	97.6	98.3
100	100.5	99.0	97.4	99.3	-	-	-	-	-	-	-	-	104.0	100.0
100	98.4	104.3	99.8	101.2	-	-	***	-	-	-	-	-	102.4	94.0
100	92.0	92.0	98.0	98.0	94.0	94.0	99.0	108.0	-	-	-	102.0	100.0	101.0
100	98.0	98.5	98.5	99.0	96.0	96.0	-	-	***	-	-	-	98.6	122.0
100	97.4	94.3	100.2	96.4	98.5	98.5	-	-	-	-	***	-	98.5	142.0
100	99.5	101.0	99.7	99.8	98.8	98.8	103.4	98.6	100.0	98.0	-	***	-	-
100	101.0	106.0	99.5	98.0	98.0	98.0	101.3	103.2	102.5	103.5	114.3	-	***	-
100	102.0	98.0	103.2	97.6	-	-	-	-	-	-	-	-	***	-
100	99.5	98.0	104.0	99.3	-	-	100.5	100.0	99.3	96.2	92.7	-	***	-

*** Interferência da matriz. com 100% sobrepostos. 2.ª HBA 2.0 MM/ ec 2.0 MM/ PH 4.5
 1.ª HBA 2.0 MM/ ec 2.0 MM/ PH 4.5

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

IV.1 OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS LANTANÍDIOS POR CROMATOGRAFIA DE IONS SEM SUPRESSÃO

Aplicou-se o conceito de diagrama do tipo "janela" (item I.6.3- Capítulo I) para o estabelecimento das condições ótimas de separação. Agruparam-se todos os lantanídeos e o ítrio dois a dois (por exemplo, La/Ce, La/Nd, La/Lu; Ce/Nd, Ce/Lu;) e construiu-se o diagrama para cada par de ions. Os diagramas da variação de $\log \alpha$ em função da variação do log da concentração de complexante ou em função do pH , onde $\alpha = (t_{r2} - t_m) / (t_{r1} - t_m)$ e, $t_{r2} > t_{r1}$, mantendo-se as demais variáveis constantes, estão nas Figuras IV.1a-1e e IV.2a-2.1 Para cada elemento construiu-se, separadamente, o diagrama com todas as terras raras.

Os valores de $\log \alpha$ são praticamente independentes da concentração total do eluente desde que a carga do analito seja a mesma.

A razão entre o tempo de eluição para o ion eluido por último e o ion eluido primeiro deve ser grande, o que aumenta o tempo de análise.

Deve-se lembrar que quando $\alpha = 1$ os picos são sobrepostos. Quanto maior o valor de α melhor a separação dos pares em estudo, a linha do topo do diagrama mostra o

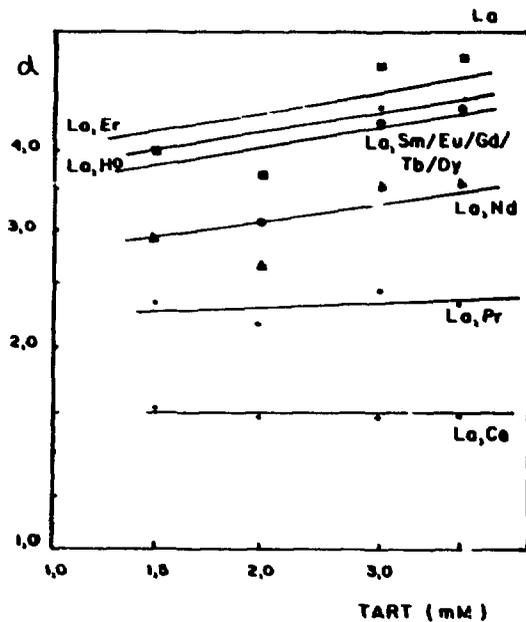


FIGURA IV.1a

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
 COM LANTANIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO
 DE TARTARATO

CONDIÇÕES: em 2,0 mM/ pH 4,5
 duas colunas NPIC CS1

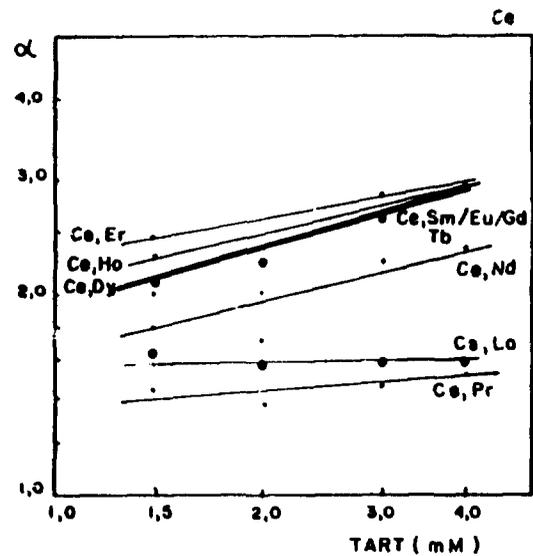


FIGURA IV.1b

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
 COM CÉRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
 TARTARATO

CONDIÇÕES: em 2,0 mM/ pH 4,5
 duas colunas NPIC CS 1

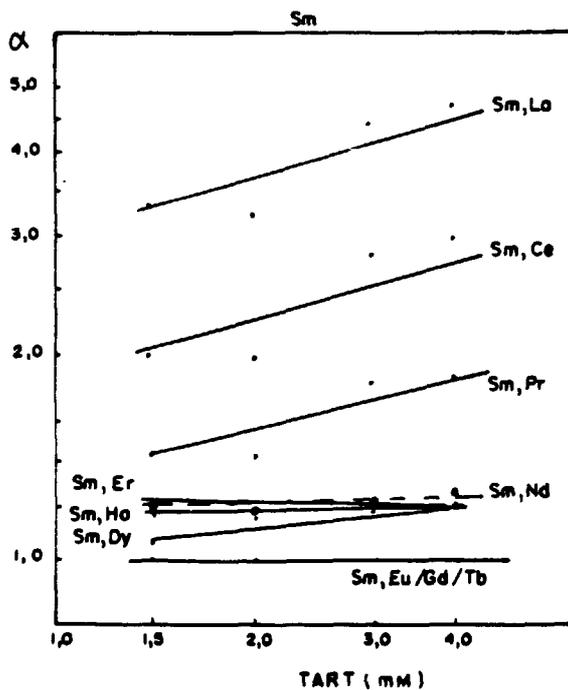


FIGURA IV.1c

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM SANÁRIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO
DE TARTARATO

CONDIÇÕES: em 2,0 mM/ pH 4,5
duas colunas HPIC CS1

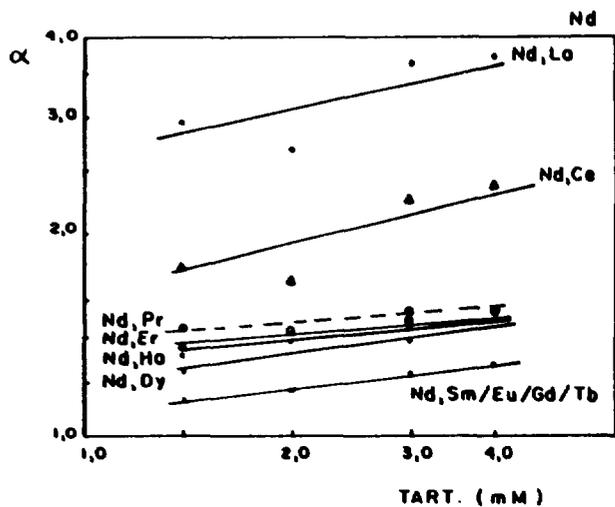


FIGURA IV.1d

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM NEODÍMIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO
DE TARTARATO

CONDIÇÕES: em 2,0 mM/ pH 4,5
duas colunas HPIC CS 1

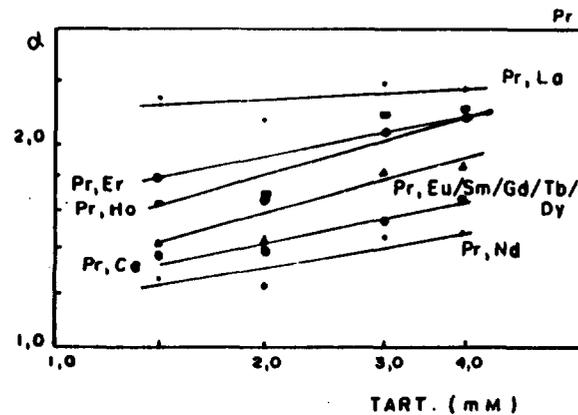


FIGURA IV.1e

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM PASEODÍMIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO
TARTARATO

CONDIÇÕES: em 2,0 mM/ pH 4,5
duas colunas HPIC CS1

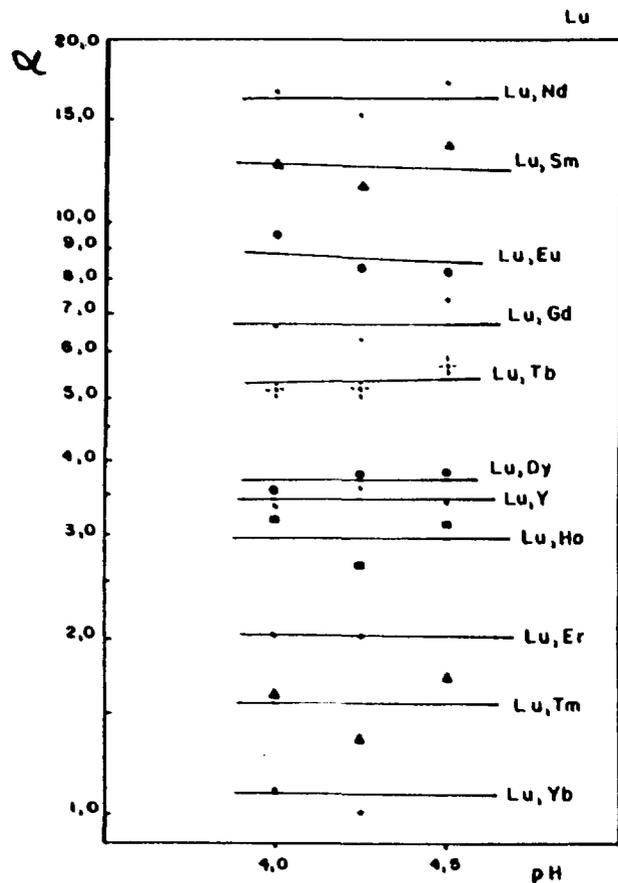


FIGURA IV.2a

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM LUTÉCIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS1

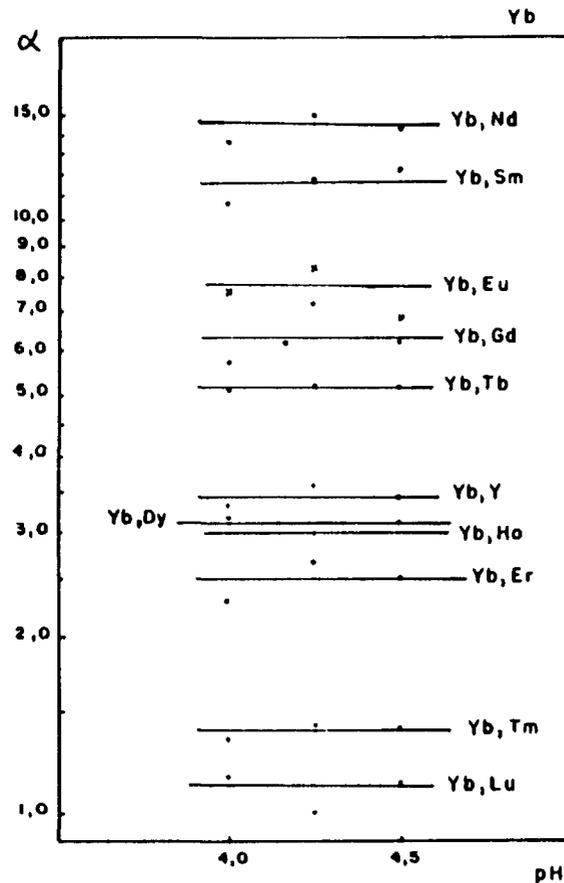


FIGURA IV.2b

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM ITÉRBIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS 1

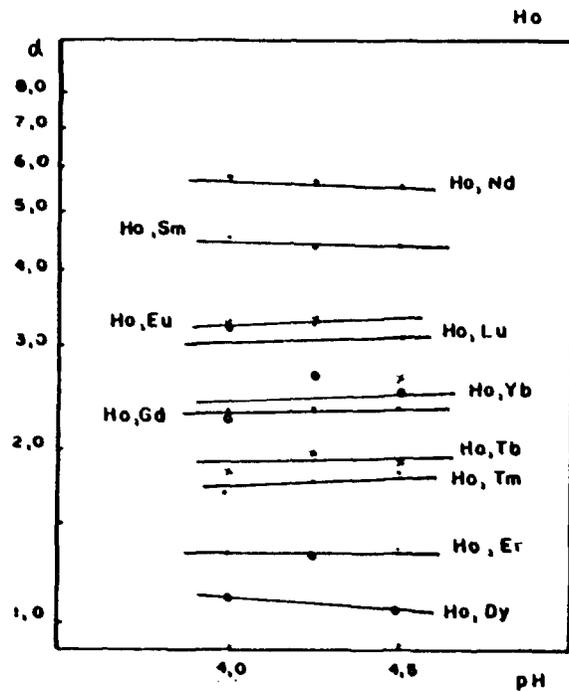


FIGURA IV.2c

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM O HÓLMIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM
uma coluna HPIC CS 1

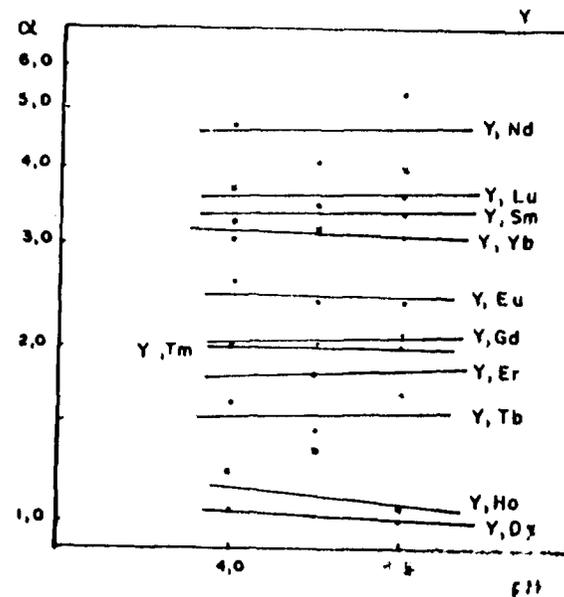


FIGURA IV.2d

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM O ÍTRIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM
uma coluna HPIC CS 1

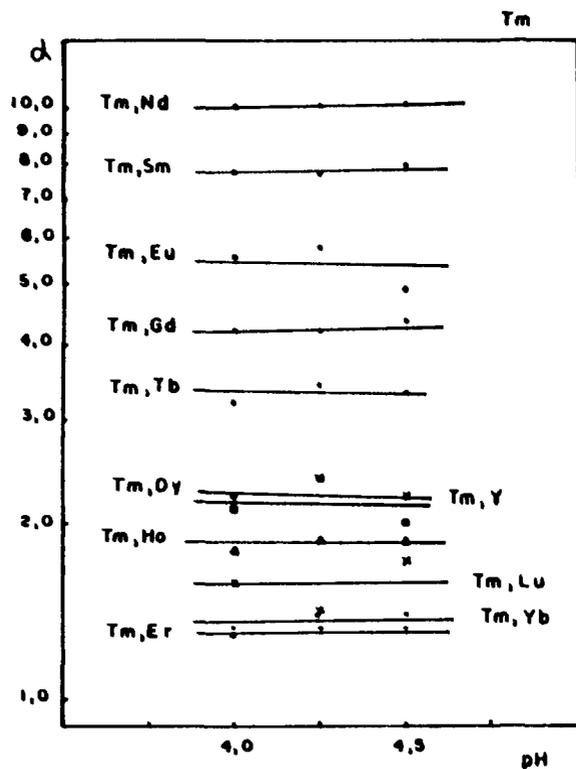


FIGURA IV.2e

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM TULIO EM FUNCAO DO pH DO ELUENTE

CONDICOES: HIDA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS1

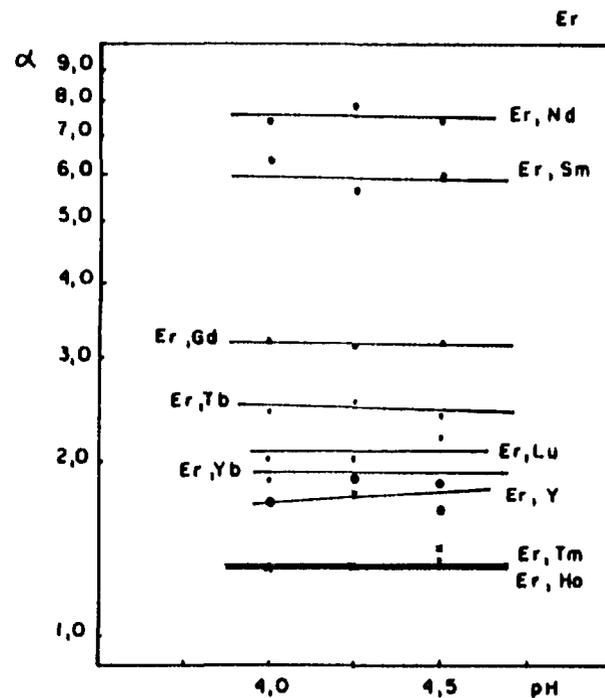


FIGURA IV.2f

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM ERBIO EM FUNCAO DO pH DO ELUENTE

CONDICOES: HIDA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS1

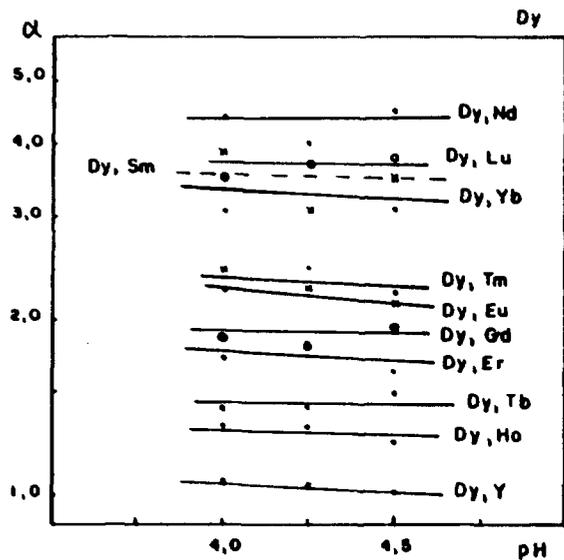


FIGURA IV.2g

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM DISPRÓSIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDICOES: HIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS1

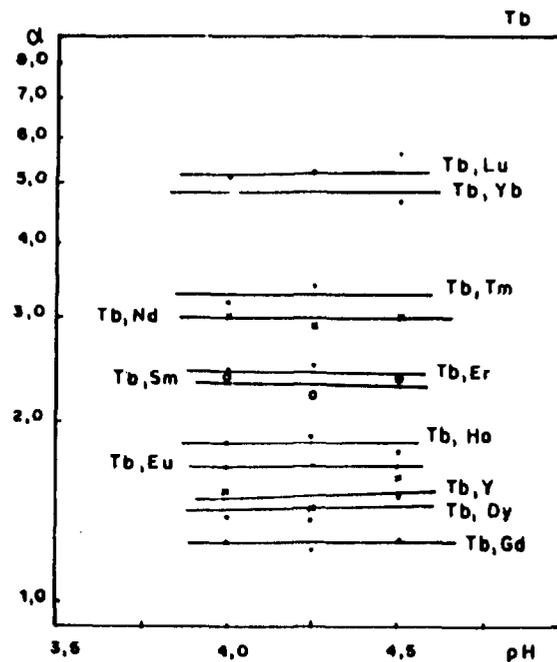


FIGURA IV.2h

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM TÉRPIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDICOES: HIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS 1

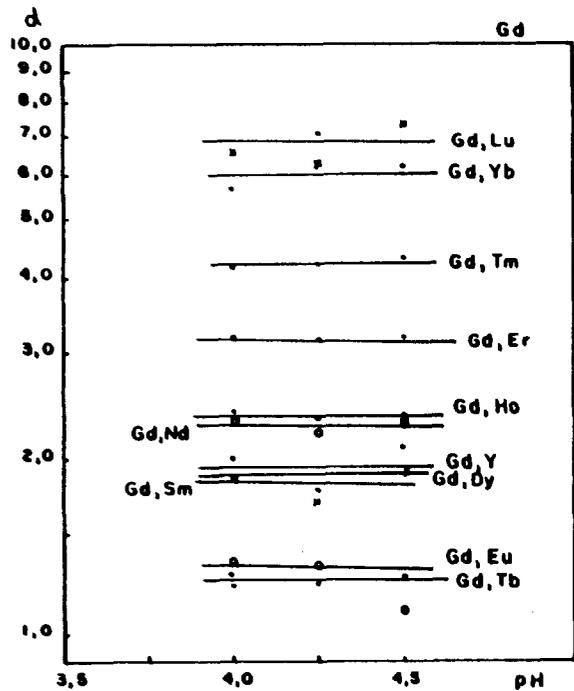


FIGURA IV.2I

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM GADOLINIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIDA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna NPIC C91

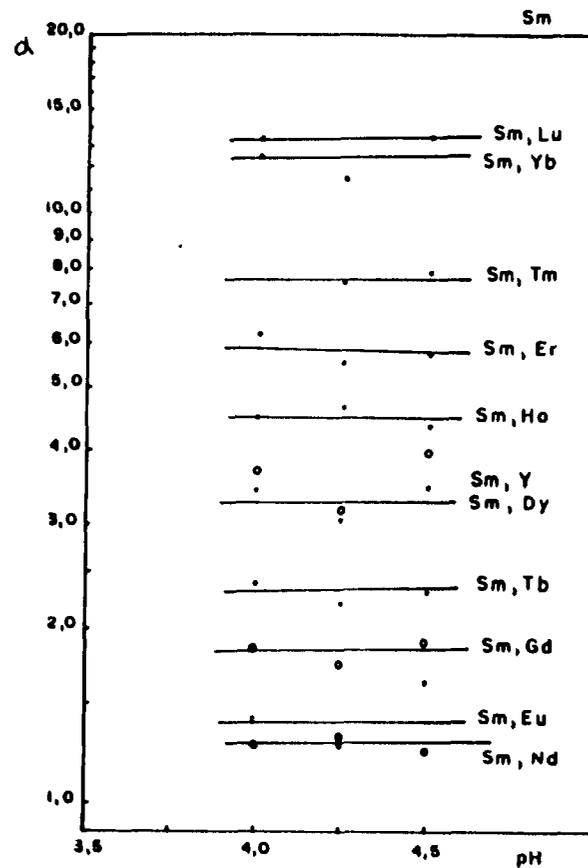


FIGURA IV.2J

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM SAMÁRIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: HIDA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna NPIC C8 1

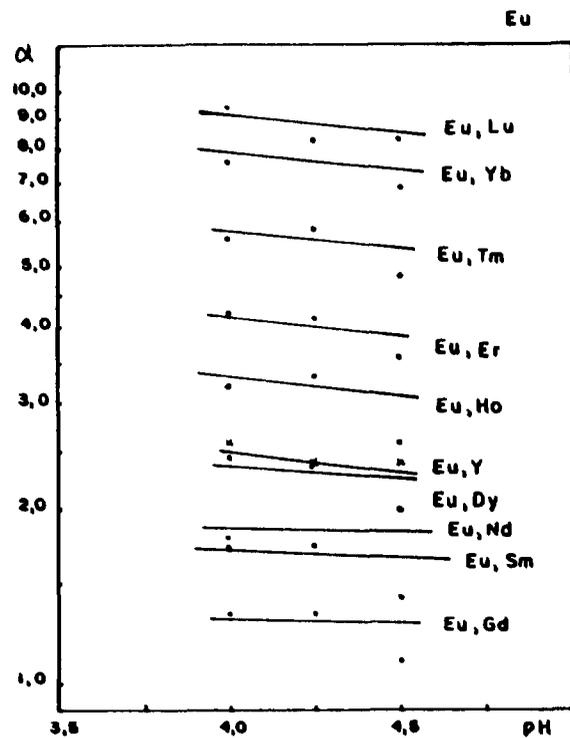


FIGURA IV.2k

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM EURÓPIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: NIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS1

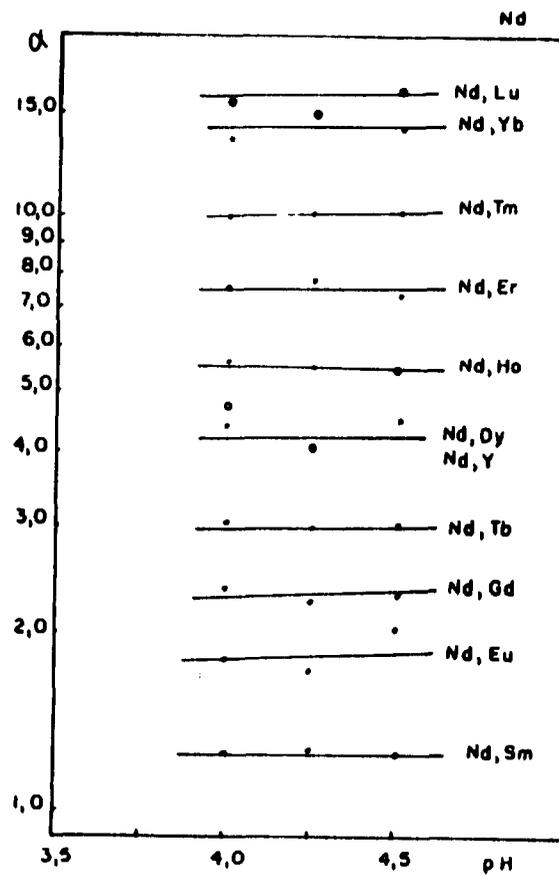


FIGURA IV.2L

SELETIVIDADE DOS PARES DE TERRAS RARAS
COM O NEODÍMIO EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE

CONDIÇÕES: NIBA 2,5 mM/ em 2,0 mM
uma coluna HPIC CS1

par com melhor separação e a linha de fundo, o par com resolução mais pobre.

Dessa forma, esses diagramas permitem, também, determinar as condições nas quais diversas terras raras formarão um único pico, o que poderá ser explorado em certas análises.

Comparando-se as Figuras de IV.1a a IV.1e, pode-se observar que La, Ce e Pr são seletivamente separados de todos os pares dos lantanídeos, nas condições estudadas e, essa separação praticamente independe da concentração de tartarato (1,5 a 4,0 mM). Em pH 4,5 ocorre a intersecção das linhas do diagrama em ácido tartárico 4,0 mM. Nessa condição, apesar de o tempo de análise ser menor, tem-se perda da resolução de alguns picos como Dy, Ho e Er. Para concentrações menores que 1,5 mM a resolução dos picos não se altera muito; entretanto, o tempo de análise aumenta.

Como mostra a Figura IV.1c, pares de lantanídeos contendo Sm, Eu, Gd, Tb e Y têm o mesmo comportamento com tartarato de etilenodiamina e, nessas condições, não se separam ($\alpha = 1$).

Nas Figuras IV.2a a IV.2L mostram-se a seletividade dos pares de analitos com HIBA no eluente e pH de 4,0 a 4,5. Nessas condições consegue-se separar todas as terras do Lu ao Nd, inclusive Sm e Eu; Dy e Y têm $\alpha = 1$. Lu/Yb e Dy/Ho são pares com baixa seletividade.

Conhecido o tempo de retenção de um analito e o tempo morto, o tempo de retenção de outros analitos pode ser calculado pela equação de α . Como os valores de α são relativos, eles podem ser aplicados em colunas com o mesmo material de empacotamento. Em função do tamanho da coluna e da velocidade de eluição, o valor relativo é somente uma função da seletividade. Dessa forma, podem-se prever os tempos de retenção dos analitos.

Apesar de não se ter conseguido uma condição ótima única para separar todas as terras raras de uma só vez, conseguiu-se, trabalhando em duas etapas, separar e quantificar todas elas, uma em presença da outra, em concentrações equimolares, exceto Y e Dy.

Y e Dy, apesar de não se separarem nas condições estudadas, podem ser identificados e quantificados pelo método da adição de padrão, uma vez que a resposta do detector, registrada como a altura do pico, seja proporcional à concentração do íon adicionado.

Com base nas curvas de calibração, seletividade (diagrama do tipo "janela") e nos gráficos do tempo de retenção em função da concentração do eluente ou pH, consegue-se definir as condições que melhor se adaptam a uma determinada amostra ou uma determinada terra rara.

De um modo geral, para a separação e quantificação de todos os lantanídeos, pode-se usar as seguintes condições para um sistema de uma coluna catiônica pelicular HPIC CS1:

Lu ao Nd: HIBA 2,0 mM/ em 2,0 mM / pH 4,5

Nd ao La: tart 2,0 mM/ em 2,0 mM / pH 4,5

IV.2 INFLUÊNCIA DO pH DO ELUENTE

Observou-se que o tempo de retenção dos analitos diminui com o aumento do pH do eluente, mantendo-se as demais condições constantes.

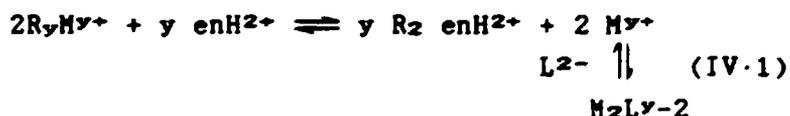
Na dissociação do ácido tartárico ($pK_1 = 3,02$ e $pK_2 = 4,54$) quanto menor o pH, menor a concentração de íons livres, sendo 3,0 o valor limite de pH. O mesmo ocorre para o HIBA.

O limite superior do pH é delimitado pela protonação da etilenodiamina. A dissociação (protonação) da etilenodiamina ocorre em $\text{pH} < 6$. Para valores superiores a pH 5 a protonação já é incompleta. A etilenodiamina subsiste principalmente como ion bipoisitivo em $\text{pH} < 6$.

Outro fator limitante do valor do pH é a perda de sensibilidade; quanto menor o pH do eluente maior a sua condutância e maior o valor da contagem de fundo da linha de base.

Pelas inclinações das curvas de calibração (Figuras III.30, III.31 e III.32) pode-se verificar que para uma mesma concentração do eluente e mesma concentração do elemento, quanto menor o pH (de 4,5 a 3,5) menor a sensibilidade.

Sendo $\text{M}^{\gamma+}$ o cátion a ser determinado e R a resina da coluna de separação, o processo de troca na coluna pode ser representado pela equação:



onde: enH_2^+ = etilenodiamina protonada
 L^{2-} = tartarato

Deve-se lembrar que o pH do eluente controla as concentrações de equilíbrio dos ions enH_2^{2+} e L^{2-} .

V.3 INFLUÊNCIA DA ETILENODIAMINA NO ELUENTE

Estudou-se o efeito que as várias razões de tartarato/etilenodiamina e HIBA/etilenodiamina, em

concentrações molares aproximadamente iguais ,causa na separação dos lantanídeos.

Os eluentes contendo somente tartarato e nenhuma etilenodiamina foram ineficientes para a eluição das terras raras. Isso mostra que no mecanismo de eluição há uma combinação do efeito do cátion (etilenodiamina) de competir com o analito pelos pontos ativos do trocador e o efeito complexante do tartarato, formando ânions que deixam a coluna.

IV.4 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE TARTARATO NO ELUENTE

Como mostram as Figuras III.3 e III.8 o tempo de retenção diminui com o aumento da concentração de tartarato. Mudanças mais acentuadas no tempo de retenção dos íons que são mais fortemente retidos são observadas quando não há tartarato no eluente. É claro que o efeito do íon tartarato é complexante, tornando a eluição dos cátions polivalentes mais eficiente.

V.5 COMPARAÇÃO ENTRE O COMPORTAMENTO DO TARTARATO E DO HIDROXIISOBUTIRATO COMO ELUENTES

A presença do tartarato de etilenodiamina no eluente levou a uma boa resolução das terras leves. O mesmo não ocorreu na separação das terras pesadas. Ao usar HIBA juntamente com etilenodiamina conseguiu-se separar as terras pesadas, ficando as leves fortemente retidas,

uma vez que estas requerem eluentes muito mais concentrados para que sua eluição seja quantitativa.

Comparando-se as constantes de estabilidade dos elementos lantanídicos com esses ligantes orgânicos(Tabela I.1), verifica-se que os valores referentes ao tartarato são muito maiores do que para o hidroxiiisobutirato, o que explica a diferença de comportamento observada.

IV.6- QUÍMICA DO PROCESSO

O efeito dos parâmetros de eluição podem ser vistos mais nitidamente considerando o equilíbrio da reação de troca representada pela equação:



onde: $e n H^{2+}$ representa a concentração do eluente catiônico, M^{y+} , o ion na amostra e o y subscrito em R representa os pontos de troca da resina.

O coeficiente de seletividade ($K_{M^{y+}}^{e n}$) para essa reação é definido como:

$$K_{M^{y+}}^{e n} = \frac{[R_z e n H^{2+}]^y [M^{y+}]^2}{[e n H^{2+}]^y [M^{y+} R_y]^2} \quad (IV.3)$$

Para baixa carga de amostra, a "capacidade da resina/2" é dada aproximadamente por $[R_z e n H^{2+}]$.

O fator capacidade, K' , é igual a razão $[R_y M^{y+} / M^{y+}]$. Dessa forma tem-se:

$$K_{M^{n+}} = [\text{cap}/2]^y / [\text{enH}^{2+}]^y K'^2 \quad (\text{IV.4})$$

Como o tempo de retenção para um dado pico (t_r) é igual a $t_m \cdot K'$ (item I.6 Capítulo I), substituindo e aplicando a função logarítmica tem-se:

$$\log t_r = y/2 \cdot \log \text{cap}/2 + \log t_m - y/2 \cdot \log [\text{enH}^{2+}] - 1/2 \log K_{M^{n+}} \quad (\text{IV.5})$$

Se o eluente contém um ion que forma complexos aniônicos, por exemplo, tartarato, o cátion metálico pode aparecer em solução como um complexo neutro ou aniônico.

Substituindo $[M^{y+}]$ por $[M'] \cdot \alpha_m$ na primeira equação (IV.3) onde M' é a soma das concentrações de metal livre e de metal complexado em solução e α_m é a fração de metal na solução que existe como cátion livre tem-se:

$$\alpha_m = [M^{y+}] / [M'] \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{onde } M' = M^{y+} + \sum_{i=1}^{n} L_i^{y-2} \quad (\text{IV.7})$$

O fator capacidade é, agora, dado pela razão $R_y M^{y+} / [M'] \cdot \alpha_m$. Substituindo, novamente, na equação V.3 tem-se:

$$K_{M^{n+}} = \frac{[\text{cap}/2]^y}{[\text{enH}^{2+}]^y (K' \alpha_m)^2} \quad (\text{IV.8})$$

Substituindo-se pelo tempo de retenção e aplicando-se os logarítmos, tem-se:

$$\log t_r = y/2 \cdot \log \alpha_m + y/2 \cdot \log (\text{cap}/2) + \log t_m - y/2 \cdot \log (\text{enH}^{2+}) - 1/2 \log K_{M^{n+}} \quad (\text{IV.9})$$

que é idêntica à equação IV.5, mas com um termo adicional contendo α_m .

Dessa forma, pode-se comparar a inclinação teórica com a inclinação obtida experimentalmente para a curva que dá a variação logarítmica do tempo de retenção em função da concentração de etilenodiamina mantendo constantes a concentração de tartarato e o pH. Uma vez que os cátions dos elementos lantanídicos são tripositivos, a inclinação teórica da curva é -1,5. O valor calculado para os dados experimentais foi bem menor do que 1 (média de -0,2). Entretanto, para os metais alcalino-terrosos a inclinação teórica da curva é de -1,0 e o valor médio experimental foi de -1,1. Torna-se evidente, portanto, que nos casos das terras raras ocorre a ação conjunta do complexante aniônico e da etilenodiamina, o que não ocorre no caso dos metais alcalino-terrosos.

Também foram obtidas variações lineares quando se variou a concentração de tartarato no eluente.

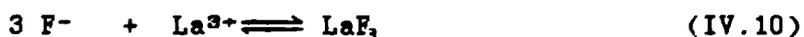
IV.7 INTERFERENTES

A determinação dos lantanídios não é afetada pela presença de metais alcalinos (Li, Na e K) ou Fe-III, não retidos na coluna, sendo coeluídos na fração correspondente ao pseudo-pico "dip". O urânio é muito pouco retido, sendo eluído nas proximidades do "dip". Alumínio e tório também não interferem porque não são eluídos da coluna. Bário e chumbo, que são os mais retidos possuem tempo de retenção próximo ao das terras raras pesadas. Entretanto, estes últimos podem ser facilmente diferenciados das terras raras uma vez que seu tempo de retenção varia muito pouco com relação a variação da concentração de tartarato no eluente (mantendo-se a concentração de etilenodiamina e o pH constantes), o que não ocorre com os lantanídios.

A ordem de eluição quando hidroxibutirato ou tartarato de etilenodiamina são usados é Li/Na/K, Mg, Cd/Zn/Ni/ Mn, Ca, Sr, Tr(Lu-Nd), Pb,Ba, Tr (Pr,Ce e La).

Na Tabela III.27 estão apresentadas as razões molares dos elementos que dão picos sobrepostos na proporção de 50% (critério de separação R=3). A determinação das terras raras leves (La ao Tb) em presença de excesso de até 100 vezes as terras pesadas (Lu, Yb, Tm e Er) não é afetada. O mesmo se diz a respeito da determinação das terras pesadas (Lu, Yb, Tm,Er) em presença das terras leves. As demais terras raras, principalmente Tb, Gd, Eu, Sm, são fortemente afetadas por excessos molares de outras terras. Somente quantidades equimolares das terras raras não interferem na determinação uma das outras,principalmente se forem elementos vizinhos.

A interferência do ânion fluoreto na determinação das terras raras é observada na Figura III.34. Essa diferença de comportamento do lantanídeo em relação a uma solução isenta de fluoreto pode ser explicada⁽⁵⁾ admitindo que a diminuição da altura do pico do analito eluído corresponde à formação de pares iônicos devido aos equilíbrios:



Na literatura⁽⁵⁾, encontra-se descrita apenas a existência da espécie LaF^{++} , cuja constante de estabilidade é $1,7 \times 10^{-3}$.

Ions como sulfato e fosfato, que também formam complexos estáveis com os lantanídios, devem ser evitados. Nas soluções em que está sendo feita a determinação dos elementos considerados o grau de interferência será uma função da concentração do interferente na solução.

IV.8 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DO ELUENTE SOBRE O TEMPO DE RETENÇÃO

O tempo de eluição é inversamente proporcional ao fluxo.

Na Figura III.13 tem-se a variação do tempo de retenção de algumas das terras raras em função da vazão de eluente, para uma coluna HPIC CS1.

Pode-se observar que valores muito baixos de vazão provocam tempos longos de retenção e, praticamente, nenhuma alteração na separação das terras raras. Além disso, o volume morto correspondente a vazões baixas é muito alto, ocorrendo também, a interferência do "dip" nos picos dos analitos pouco retidos.

Observou-se, ainda, que com valores elevados de vazão consegue-se aumentar a sensibilidade das medidas das terras raras, principalmente para as leves.

IV.9 ANÁLISE QUANTITATIVA E RESPECTIVOS LIMITES DE DETECÇÃO E DETERMINAÇÃO.

Pelas curvas de calibração (Figuras de III.25 a III.27) pode-se observar que a faixa linear obtida, para todos os lantanídeos, com tartarato de etilenodiamina, está, aproximadamente, no intervalo de 5 a 100µg. Observa-se que o método é mais sensível para as terras raras pesadas. Para o lantânio, menos sensível, a faixa foi de 20 a 200 µg/mL. Com HIBA no eluente a faixa de linearidade foi similar.

Calculou-se, para cada reta, o fator de correlação linear (r) para confirmar a linearidade dos pontos. Os valores encontrados para, praticamente, todos os fatores de correlação foi de 0,99, indicando que estão intimamente relacionados.

As medidas quantitativas não estão limitadas aos intervalos de concentração mencionados acima. A sensibilidade do detector pode ser ajustada para diferentes intervalos de concentração. Não se deve esquecer também que os principais fatores que afetam o limite de detecção na cromatografia de íons são o ruído da bomba e a variação de temperatura.

O lantânio exibiu forte retenção na coluna quando o eluente usado foi a mistura de tartarato 2,0 mM e etilenodiamina 2,0mM em pH3,5, de modo que a curva de calibração (Figura III.27) não passou pela origem. Desse modo, para a quantificação do lantânio deve-se trabalhar com eluentes mais concentrados (tartarato 3,0 mM/en 3,0 mM , pH 3,5) ou, utilizando-se uma só coluna de separação (Figura III.28) ou trabalhando-se em pH 4,5.

Trabalhando com duas colunas em série e HIBA no eluente tem-se uma separação mais eficiente das terras raras porém, como mostra o respectivo cronatograma (Figura III.22), confirmado pelas curvas de calibração (Figura III.29), aparecem caudas longas de eluição, principalmente à medida que o número atômico dos lantanídeos diminui. Nessas condições, somente os elementos pesados Lu, Yb, Tm e Er são quantitativamente separados e detectados. Para que as demais terras raras sejam eluídas quantitativamente é necessário trabalhar com eluentes mais concentrados, o que prejudicaria o fator de separação das terras mais pesadas e também a sensibilidade. Nesse caso, diminuindo o tamanho da coluna de separação (Tabela III.14 e Figura III.12) tem-se uma separação quantitativa e, também, obteve-se uma separação eficiente dos lantanídeos pesados.

Os elementos Y e Dy apresentam tempos de retenção muito próximos sendo difícil sua separação nas condições estudadas. Utilizou-se a adição de cobre como ion retentor para tentar melhorar a separação, porém sem sucesso. Estudou-se a possibilidade de realizar uma determinação conjunta dos dois elementos, porém, devido a diferença de sensibilidade de resposta, tal determinação não representaria um valor real da soma dos dois elementos.

Na Tabela IV.1 estão os limites de detecção e determinação para os dois eluentes ácidos. Esses limites foram calculados a partir dos dados experimentais usando um "loop" de amostra de 100 µL.

Calcularam-se os limites de determinação a partir das equações das retas obtidas e da seguinte equação deduzida por Nalimov^{*}):

$$(y'-a)/b = 5.S/b \sqrt{1+1/n + (y'-\bar{y})^2/b^2 (\sum x^2 - n\bar{x}^2)} \quad (IV.13)$$

onde:

y' é a altura do pico no limite de detecção;

\bar{x} -valor médio das massas

\bar{y} -valor médio das alturas dos picos nas respectivas concentrações

S -desvio padrão da regressão

n -número de pontos experimentais

a -coeficiente linear da reta

b -coeficiente angular da reta.

Os limites de determinação foram tomados como sendo os valores correspondentes a 5 vezes o desvio padrão, ou seja, admitindo-se uma imprecisão de 20 % para as análises efetuadas.

Os limites de detecção foram calculados por meio das equações das retas e da equação IV.13, onde se substitui o fator 5 por 2, ou seja, admitindo como positiva qualquer

* NALIMOV.V.V. *The application of mathematical statistic to chemical analysis. London, Pergamon, 1963.*

resposta superior a 2 vezes o desvio padrão. Os valores achados para os limites de detecção encontram-se na Tabela IV.1 .

A sensibilidade refere-se à relação entre o sinal obtido e a massa do componente analisado. A sensibilidade do detetor pode ser ajustada para diferentes concentrações de trabalho. O limite prático que se refere à concentração do analito é equivalente a 2 vezes a altura do pico do ruído da linha de base no cromatograma registrado⁽¹⁵⁸⁾.

IV.10 COMPARAÇÃO ENTRE IC e ICP/AES

Amostras de concentrados de terras raras sob a forma cloreto foram analisadas pela técnica proposta e por icp/aes. Os resultados foram obtidos utilizando o método de adição de padrão para cada terra rara. Os valores obtidos encontram-se na Tabela IV.2.

Como pode ser observado na Tabela IV.2, os resultados apresentam boa concordância com aqueles obtidos por espectrometria com plasma.

No Capítulo V será discutido um método de determinação de gadolínio em matriz de urânio e os resultados serão comparados com as técnicas de fluorescência de raios X e análise por ativação com nêutrons.

TABELA IV.1

LIMITES DE DETERMINAÇÃO E DETECÇÃO DOS LANTANÍDIOS
 PUROS EM DIFERENTES CONDIÇÕES

CONDIÇÕES	En 2 mM/ HIBA 2mM/ PH 3,5 1 COLUNA		En 2 mM/ HIBA 2mM/ PH 4,5 1 COLUNA		En 2 mM/ TART 2mM/ PH 3,5 2 COLUNAS		En 2 mM/ TART 2 mM/ PH 4,5 1 COLUNA	
	DT	DC	DT	DC	DT	DC	DT	DC
Lu	3,9	1,3	3,1	1,0	0,9	0,6	*	*
Yb	6,0	2,6	1,9	0,8	1,9	0,8	*	*
Tm	5,1	2,2	1,7	0,7	3,9	1,7	*	*
Er	8,2	3,6	4,7	2,1	4,9	2,4	*	*
No	6,9	3,5	5,0	2,3	8,0	3,0	*	*
Y	6,0	4,2	3,4	1,5	4,2	2,3	*	*
Dy	7,6	3,6	5,5	2,5	9,1	3,7	*	*
Tb	11,8	5,4	8,3	4,1	9,8	4,3	*	*
Gd	-	-	7,0	3,2	12,4	5,6	*	*
Eu	-	-	6,1	3,0	16,9	8,5	*	*
Sm	-	-	6,7	3,5	20,0	9,0	*	*
Nd	-	-	-	-	14,0	6,0	5,0	2,5
Pr	-	-	-	-	17,4	8,3	5,4	2,6
Ce	-	-	-	-	21,0	10,0	7,2	3,1
La	-	-	-	-	27,0	12,0	11,5	5,0

DT: LIMITE DE DETERMINAÇÃO EM µg/ML

DC: LIMITE DE DETECÇÃO EM µg/ML

*: não determinado

TABELA IV.2

COMPARAÇÃO ENTRE A DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS EM SEUS CONCENTRADOS POR IC E ICP/AES

AMOSTRA	TÉCNICA	CONCENTRAÇÃO(µg/ML)										
		Y	Dy	Er	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Co	La	
A	I.C.	15.1	-	<5	17.7	<5	30.0	175.0	-	-	220.0	
	PLASMA	16.2	0.6	3.0	17.3	1.3	29.3	170.0	53	-	237.7	
DPR(x)		3.5			3.2		1.0	1.9			2.4	
B	I.C.	13.4	-	<5	17.3	<5	46.0	217.2	-	-	374.2	
	PLASMA	11.1	0.0	4.0	10.6	2.0	44.0	209.5	69	-	359.6	
DPR(x)		2.9			2.4		3.5	1.0			1.9	

DPR: DESVIO PADRÃO RELATIVO COM BASE EM 4 DETERMINAÇÕES

CAPITULO V

APLICACAO DA TÉCNICA

V.1 - DETERMINACAO DE GADOLÍNIO EM PÓS E EM PASTILHAS DE $(U,Gd)O_2$

V.1.1- INTRODUÇÃO

A gadolínia vem sendo estudada, há muito tempo, como material absorvedor queimável (veneno queimável) no núcleo de reatores do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) e BWR (*Boiling Water Reactor*). Com esse material consegue-se: usar o combustível por tempos mais longos, diminuição no número de barras de controle, melhora na distribuição de potência gerada e aumento na segurança de operação do reator⁽¹⁰⁾.

O principal requisito nuclear do veneno queimável é possuir uma secção de choque extremamente elevada e, os isótopos resultantes, produtos de transmutação, devem ter secção de choque desprezível. Elementos como boro, gadolínio e samário preenchem estes requisitos^(8, 123).

O veneno queimável pode ser adicionado ao núcleo do reator na forma homogênea (ou distribuída) onde o material absorvedor está ligado ou misturado homogeneamente no combustível ou, na forma heterogênea (ou dispersa) onde é colocado em barras separadas das varetas de combustível ou como parte discreta do elemento combustível⁽¹²²⁾.

O único veneno queimável homogêneo atualmente em uso em reatores LWR (*Light Water Reactor*) é uma solução sólida de Gd_2O_3 em UO_2 . A faixa de concentração de gadolínio adicionada à urânio é da ordem de 0,5 a 3,5%, mas existem estudos onde se utilizam porcentagens mais elevadas (7,0 - 9,0%) em reatores PWR⁽¹⁵⁾ e, estudos mais recentes, recomendam na a faixa de 12% ⁽¹⁶⁾.

A solução sólida pode ser obtida de dois modos:

a) Por co-precipitação

Faz-se a precipitação conjunta do tricarbonato de urânio (TCAU) com o gadolínio e a posterior redução.

b) Por misturas de pós

Faz-se a mistura dos pós de UO_2 e Gd_2O_3 e a posterior homogeneização.

Atualmente estuda-se, no IPEN, o sistema de misturas de pós⁽¹²²⁾. A faixa de interesse tecnológico inicial está na produção de misturas com 2,0 a 3,5 % em massa de Gd_2O_3 . Existe interesse também em uma faixa maior de concentração.

O pó de UO_2 é obtido pela redução do TCAU em atmosfera de hidrogênio.

A mistura homogeneizada é compactada em forma de pastilhas e sinterizada a 1650°C em atmosfera de hidrogênio. O controle de qualidade das pastilhas consiste na caracterização química, ceramográfica, cristalográfica e mecânica. O teor de Gd_2O_3 é determinado pela técnica de fluorescência de raios X⁽¹⁶¹⁾ ou por análise por ativação com nêutrons.

Nesta etapa da pesquisa desenvolveu-se um método para a determinação de gadolínio em presença de urânio visando não só à aplicação da cromatografia de ions no controle de gadolínio em pós e pastilhas, mas também o acompanhamento rápido e preciso das fases do processo de coprecipitação a ser desenvolvido no IPEN.

V.1.2- PROCEDIMENTO

Fizeram-se experimentos com adição de quantidades conhecidas e crescentes de gadolínio a uma amostra contendo nitrato de urânio (1,0 g/L) livre de terras raras. Essas amostras foram injetadas diretamente no cromatógrafo de ions. Fez-se esse estudo utilizando-se dois tipos de eluentes. As condições aplicadas ao cromatógrafo de ions estão descritas na Tabela V.1.

A reprodutibilidade do instrumento com relação às medidas é mostrada na Tabela V.2. Na Tabela V.3 encontram-se as massas adicionadas, os resultados e as respectivas médias e desvio padrão para cada média.

Observou-se que o urânio não é retido e, que mesmo em concentrações mais elevadas (Tabela V.4) não interfere na altura do pico do gadolínio ; esta é proporcional à concentração de gadolínio presente no urânio na faixa estudada (Figura V.1).

TABELA V.1

**CONDICOES APLICADAS AO CROMATÓGRAFO DE ÍONS PARA A
SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE GADOLÍNIO EM PRESENÇA
DE URANIO.**

1 COLUNA SEPARADORA CATIONICA HPIC- CS1

ELUENTE : HIBA 2,5 mM/ en 2,0 mM / pH 4,5

VAZAO : 3,5 mL/ min

t_R : 9,2 min

LMD : 15 µg/mL

eluyente : tartarato 2,0 mM/ en 2,0 mM

vazão : 2,7 mL/min

t_R : 3,8 min

LMD : 5 µg/mL

t_R = tempo de retenção

LMD= limite mínimo de detecção

TABELA V.2

REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS NA DETERMINAÇÃO DE
GADOLÍNIO EM PRESENÇA DE URÂNIO

Gd/U (%)	ALTURA DO PICO (mm)						DESVIO MÉDIA PADRÃO (%)	
0,5	5,5	6,0	5,5	5,5	6,0	5,5	5,7	0,6
1,0	10,0	11,0	11,0	12,0	10,5	11,0	10,9	0,7
2,0	22,0	22,0	21,0	20,0	20,5	22,0	21,3	0,9
4,0	47,0	48,0	48,0	48,0	48,5	47,0	47,1	0,8
6,0	83,0	81,0	82,0	82,0	82,0	83,0	82,2	0,8
8,0	118,0	115,0	117,0	115,0	118,0	117,5	118,8	1,3
10,0	131,0	129,0	130,0	129,0	131,0	131,0	130,2	1,0

condições: uma coluna HPIC-CS 1
eluyente- tart 2,0 mM/en 2,0 mM/ pH 4,5

TABELA U.3

DETERMINAÇÃO DE CADOLÍCIO EM SOLUÇÕES DE NITRATO DE URÂNIO

condições de eluição	esperado (µg/mL)	Cd						média (µg/mL)	desvio padrão (%)
		encontrado (µg/mL)							
		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
tart 2.0mM/	5.5	5.3	5.3	5.8	5.3	5.8	5.8	5.5 + 0.3	5.4
en 2.0mM/	11.3	9.7	10.6	10.6	11.6	10.1	10.6	10.5 + 0.6	5.3
pH 4.5	22.6	21.3	19.3	20.3	19.3	19.8	21.3	20.2 + 0.9	4.0
	45.4	45.4	46.4	44.4	46.4	44.9	45.4	45.5 + 0.8	1.8
	67.8	68.8	66.4	67.1	67.1	67.1	68.8	67.3 + 0.6	0.9
	90.7	96.6	94.2	95.5	94.2	96.6	96.3	95.6 + 1.1	1.2
	113.4	113.4	111.7	112.5	111.7	113.4	113.4	112.7 + 0.8	0.7
HIBA 2.5mM/	5.5	nd*	nd	nd	nd	nd	nd	-	-
en 2.5mM/	11.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-
pH 4.5	22.6	24.3	22.7	25.2	22.7	24.1	24.1	23.8 + 1.1	4.8
	45.4	46.6	45.4	46.6	42.4	46.6	46.6	45.5 + 1.0	4.0
	67.8	67.1	69.6	68.8	69.6	67.1	67.1	68.3 + 1.3	1.9
	90.7	97.3	96.6	95.9	96.6	97.3	97.3	96.7 + 0.6	0.6
	113.4	115.5	115.5	114.5	113.8	116.5	116.5	113.4 + 2.1	1.9

CONDIÇÕES : UMA COLUNA HPIC C8 1
 nd : não detectado

TABELA V.4

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO
NA DETERMINAÇÃO DE GADOLÍNIO

CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO	[U] INJETADO ($\mu\text{g/mL}$)	[Gd]		DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
		ESPERADO ($\mu\text{g/mL}$)	ENCONTRADO* ($\mu\text{g/mL}$)	
TART 2mM/ EN 2mM/ pH 4,5	0 1000 2000 4000	45,4 45,4 45,4 45,4	45,4 \pm 2,1 45,9 \pm 1,1 45,5 \pm 0,7 44,8 \pm 0,8	4,6 2,4 1,5 1,8
HIBA 2,5mM/ EN 2,0mM/ pH 4,5	0 1000 2000 4000	45,4 45,4 45,4 45,4	45,4 \pm 0,9 43,8 \pm 1,1 48,4 \pm 1,3 45,8 \pm 2,0	1,9 2,4 2,8 4,4

* : média de 4 determinações
condições: sistema com uma coluna HPIC CS1

TABELA V.5

DETERMINAÇÃO DA % DE Gd_2O_3 EM AMOSTRA DE $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$
FORNEDIDA PELO DEPARTAMENTO DE METALURGIA DO IPEN
E COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS

TÉCNICA	% $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{UO}_2$
CROMATOGRAFIA DE ÍONS**	9,1* \pm 0,2
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	10,0 \pm 0,3
ANÁLISE POR ATIVAÇÃO	9,3 \pm 0,2

* : média de 4 determinações
** : CONDIÇÕES: HIBA 2,5 mM/en 2,0 mM/ pH 4,5

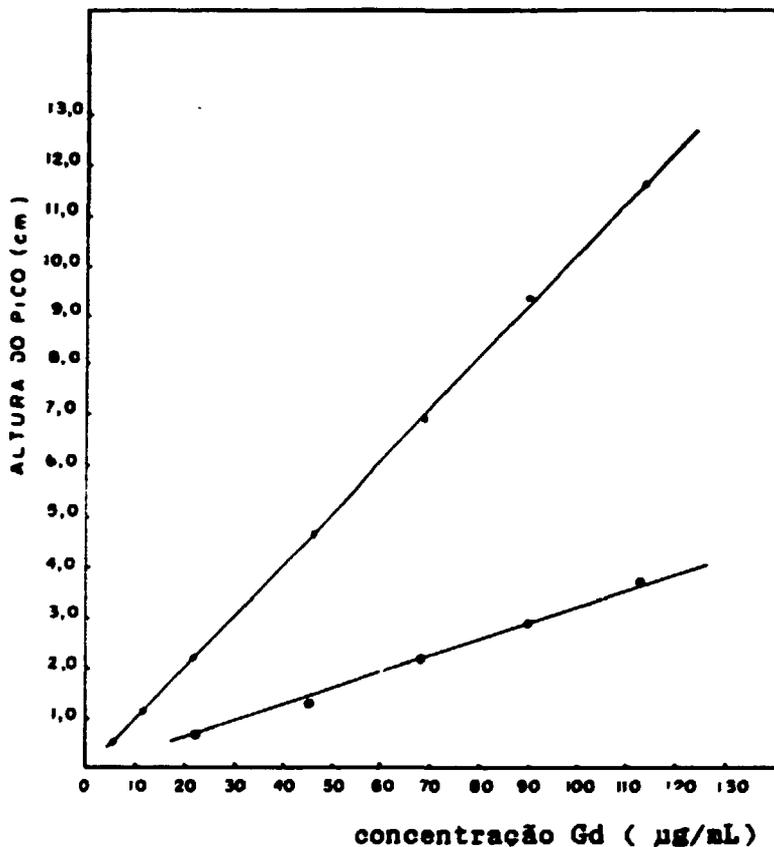


FIGURA V.1

**CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO GADOLÍNIO EM
PRESEÇA DE URÂNIO**

CONDIÇÕES: α -NIDA 2,5 mL/en 2,0 mL/pH 4,5

VAZÃO 9,2 mL/min

α -IAR 2,0 mL/en 2,0 mL/pH 4,5

VAZÃO 3,8 mL/min

sensibilidade do detector 30 μ S

registrador 500 mV

fator de correlação das retas $r_1 = 0,99$

$r_2 = 0,99$

Cromatogramas do gadolínio em presença do urânio, utilizando como eluente tartarato de etilenodiamina ou hidroxiiisobutirato de etilenodiamina, são mostrados na Figura V.2.

V.1.3 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

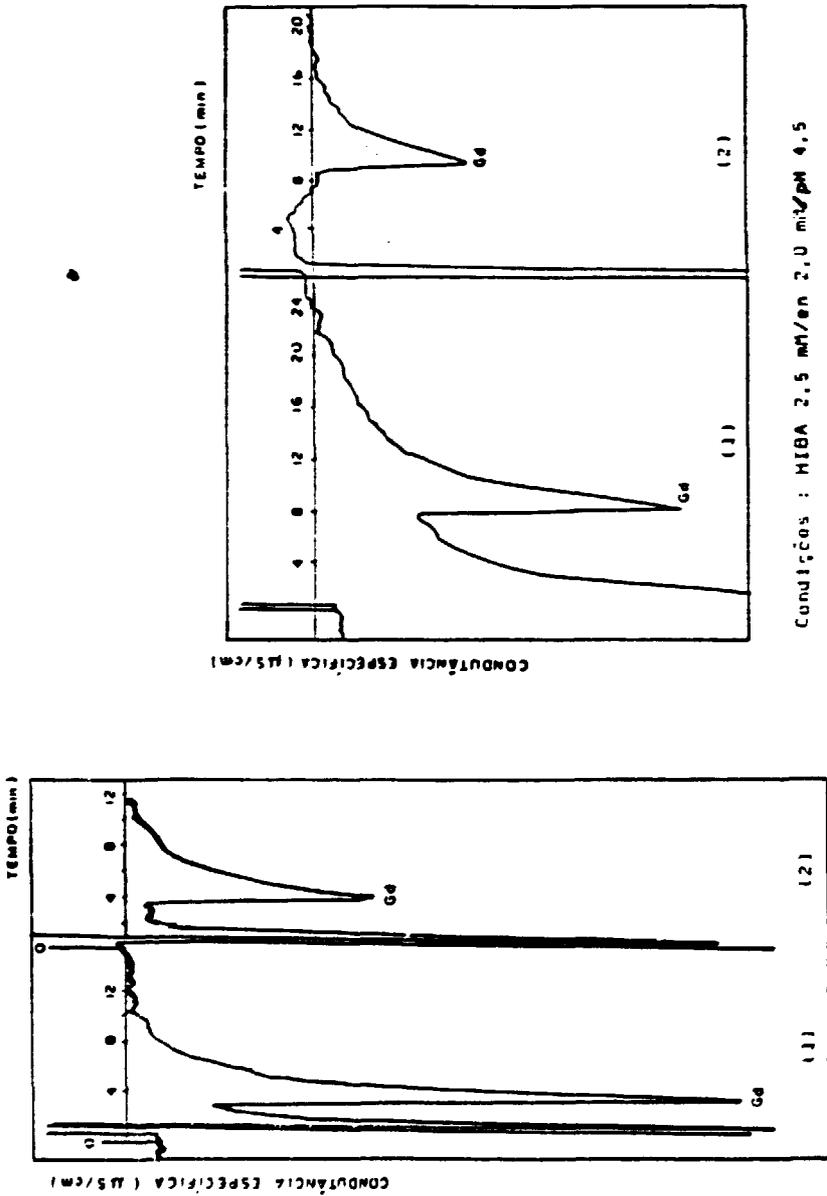
Observando-se as curvas de calibração obtidas nas duas diferentes condições de eluição (Figura V.1), pode-se verificar que com tartarato há uma maior sensibilidade (limite mínimo de detecção: 5 µg/mL) além do tempo de retenção ser menor (3,8 min).

Aplicando a equação de Malimov (equação IV.13) calcularam-se os limites de detecção e determinação do gadolínio em presença de urânio. Obteve-se como limite de detecção 3,4 µg/mL e, como limite de determinação 7,7 µg/mL quando se utiliza tartarato no eluente e, 25,2 µg/mL e 48,8µg/mL como limites de detecção e determinação, respectivamente, ao se utilizar HIBA no eluente.

Depois de estudar o método quanto à sua reprodutibilidade, precisão e sensibilidade, ele foi aplicado à determinação do gadolínio em amostra real fornecida pelo Departamento de Metalurgia do IPEN-CNEN/SP.

Dissolveu-se 0,1 g de (U,Gd)₂O₃ pulverizado com ácido nítrico concentrado (0,2 mL). A solução foi evaporada até secura, o resíduo retomado com ácido clorídrico 0,05N, e a solução foi levada a volume (50 ou 100 mL) e uma alíquota injetada no cromatógrafo de íons. Os resultados encontram-se na Tabela V.5 juntamente com aquele obtido por outras duas técnicas atualmente utilizadas para esse tipo de análise.

O método proposto é rápido e sensível, atendendo às necessidades exigidas pelo controle de qualidade das pastilhas e pós de óxidos mistos.



Condições : HIBA 2.5 ml/en 2.0 ml/pH 4.5

Condições: Tar 2.0 ml/en 2.0 ml/pH 4.5

FIGURA V.2

CRONATOGRAMA DO Gd EM PRESENÇA DE URÂNIO
(1) AMOSTRA
(2) PADRÃO DE CADOLÍCIO (45,4 µg/mL)

V.2 SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++} EM PRODUTOS FINAIS DE COMPOSTOS DE URÂNIO POR CROMATOLOGRAFIA DE IONS COM SUPRESSÃO

V.2.1 INTRODUÇÃO

A presença de microconstituintes, principalmente os elementos de alta secção de choque, entre eles o lítio, provoca absorção de nêutrons térmicos, diminuindo a eficiência do combustível nuclear⁽¹⁾. Outras impurezas de secção de choque mais baixa, porém em concentrações mais elevadas, também podem prejudicar a eficiência do combustível nuclear. Portanto, é necessário conhecer o teor de elementos como Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs e do ion NH_4^+ .

Entre as técnicas instrumentais mais utilizadas para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em compostos de urânio destacam-se a espectrografia de emissão^(2,6), a espectrofotometria⁽³⁾ e a fotometria de chama^(4,12). Salvo raras exceções, é necessária uma separação prévia do urânio por meio de extração com solventes^(3,12), troca iônica⁽³⁾ ou precipitação⁽³⁾ para a determinação de impurezas.

Descreve-se neste trabalho um método para a determinação dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e do ion amônio em compostos de urânio por cromatografia de ions com coluna supressora. O urânio é separado previamente por precipitação com peróxido de hidrogênio ou por retenção dos sulfatos ou cloretos de urânio em resina aniônica forte⁽³⁾.

V.2.2 EQUIPAMENTO

. Cromatógrafo de ions equipado com coluna de separação catiônica HPIC CS1 e coluna supressora na forma R-OH.

. Coluna de troca iônica, de vidro, com 8 mm de diâmetro interno, contendo 10 mL de resina aniônica DOWEX 1- X10 (50-100 mesh), condicionada com HCl 6M . A regeneração da resina deve ser feita com HNO₃ 1M e água.

V.2.3 REAGENTES

Todos os reagentes usados são de grau analítico.

Prepararam-se soluções contendo 1000 µg/mL de cada elemento separadamente. A partir destas soluções prepararam-se outras mais diluídas e as respectivas misturas.

V.2.4 PROCEDIMENTO

1. SEPARAÇÃO DO URANIO

a) POR PRECIPITAÇÃO COM H₂O₂

Dissolver a amostra (U₃O₈, UO₂, UO₃ ou diuranato de amônio calcinado a U₃O₈) com HNO₃ 6M.

Transferir uma alíquota contendo até 500 µg de U₃O₈ para um tubo de centrífuga, adicionar 1 mL de H₂O₂ 30%, agitar e deixar sob refrigeração durante 20 min. Centrifugar e filtrar o sobrenadante. Adicionar de 5 a 7 mL de água e algumas gotas de H₂O₂ 30% ao precipitado que permaneceu no tubo, agitar com bastão de vidro e centrifugar novamente. Filtrar o sobrenadante pelo mesmo filtro e juntar os dois filtrados num copo ou, de preferência, num cadinho de platina. Evaporar a solução para eliminar a água oxigenada e o ácido, retonar com água e levar ao volume de 10mL. Usar

aliquotas dessa solução para a determinação dos cátions pela técnica de cromatografia de ions com supressão.

b) POR TROCA IÔNICA

Evaporar uma aliquota da solução de nitrato de uranilo com uma pequena quantidade de H_2SO_4 ou de HCl para eliminar o ácido nítrico. Depois de preparada a solução de sulfato de uranilo (H_2SO_4 0,1M) ou de cloreto de uranilo (HCl 6M), pipetar uma aliquota correspondendo a 100 mg de U_3O_8 , diluir com ácido sulfúrico 0,1 M ou clorídrico 6M e percolar através da resina de troca aniônica, na forma cloreto ou sulfato com uma vazão de, aproximadamente, 1mL/min. Lavar a coluna com 40 mL de H_2SO_4 0,1M ou HCl 6M. Coletar o efluente lavagem, evaporar até a secura para eliminar o ácido, retomar o residuo com água e levar ao volume de 10 mL, para determinar os cátions.

Faz-se uma prova em branco preparada com as mesmas quantidades de reagentes e o mesmo procedimento adotado para a amostra.

2. DETERMINAÇÃO DOS CÁTIIONS

Os cátions, após separação prévia do urânio, são divididos em dois grupos para estudo: os monovalentes (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) e os divalentes (Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++}) (Figuras V.3 e V.4)

O sistema de colunas usado no cromatógrafo de ions é o mesmo para ambos os grupos, diferindo somente quanto ao eluente. Os cátions bivalentes necessitam de eluentes mais enérgicos. Foram usadas soluções de HNO_3

5 mM para os cátions monovalentes e cloreto de metafenilenodiamina 2,5 mM / HNO_3 2,5 mM para os cátions divalentes. Devido à degradação, este reagente deve ser preparado a cada dois dias.

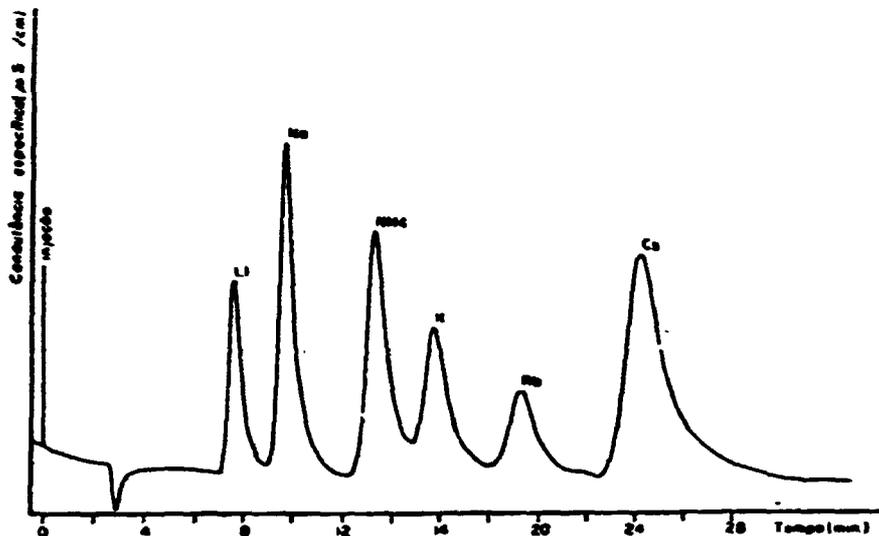


FIGURA U.3

CRONATOGRAMA DOS METAIS ALCALINOS E AMÔNIO

CONCENTRAÇÃO (µg/mL): Li - 2,0 ; Na - 2,1
NH₄ - 1,6 ; K - 2,7
Rb - 5,0 ; Cs - 25,0

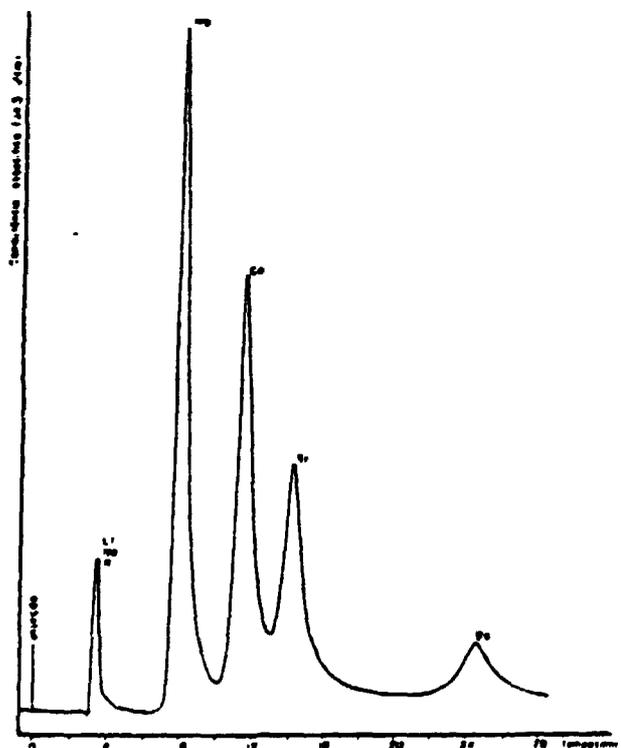


FIGURA U.4

CRONATOGRAMA DOS METAIS ALCALINO-TERRÓZOS

CONCENTRAÇÃO (µg/mL): Mg - 5; Ca - 5
Sr - 10; Ba - 20

Na Tabela V.6 apresentam-se as condições para a determinação dos cátions mono- e divalentes por cromatografia de ions com supressão.

V.2.5 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para estabelecer as faixas de concentração dos ions para as quais a resposta é linear, tracaram-se as curvas de calibração (Figuras V.5, V.6 e V.7). Cada curva foi obtida com um padrão isolado, medindo-se a altura do pico em função da concentração do cátion analisado.

V.2.6 REPRODUTIBILIDADE

Na Tabela V.7 apresenta-se a reprodutibilidade das medidas feitas com o cromatógrafo de ions. Os valores foram obtidos para os cátions monovalentes e divalentes, separadamente, durante um periodo de 5 horas.

V.2.7 ANALISES

Uma vez identificados os picos, quanto à sua posição no cromatograma, compara-se a resposta do detector para um padrão com a resposta obtida para a solução de interesse. Pode-se, também, usar o método da adição de padrão.

V.2.8 SENSIBILIDADE

Os limites de detecção encontrados para os elementos estudados foram ($\mu\text{g/mL}$) : Li: 0,01; Na :0,05; NH_4 : 0,01; K : 0,1; Rb: 0,5; Cs: 1,0; Mg: 0,2; Ca: 0,2; Sr: 0,5; Ba: 4,0. Esses limites podem ser da ordem de partes por bilhão se for usada uma coluna concentradora e uma válvula injetora de maior capacidade (500 μL).

TABELA V.6

CONDICOES APLICADAS AO CROMATOGRAFO DE IONS PARA A
 DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+)
 e (Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++})

ELUENTES	
-para monovalentes	HNO_3 5mM
para bivalentes	cloreto de metafenilenodiamina 2,5 mM/ HNO_3 2,5 mM
VAZAO	120 mL/ h
coluna analítica	separadora catiônica HPIC CS1 (3 X 200 mm)
coluna supressora	na forma R-OH (6X100 mm)
sensibilidade do detector	escala variável de 1 a 30 μS
volume de injeção	100 μL
solução regenerante	NaOH 0,5 M
ajuste de sensibilidade de do resgistrador	100 mV a 5 V

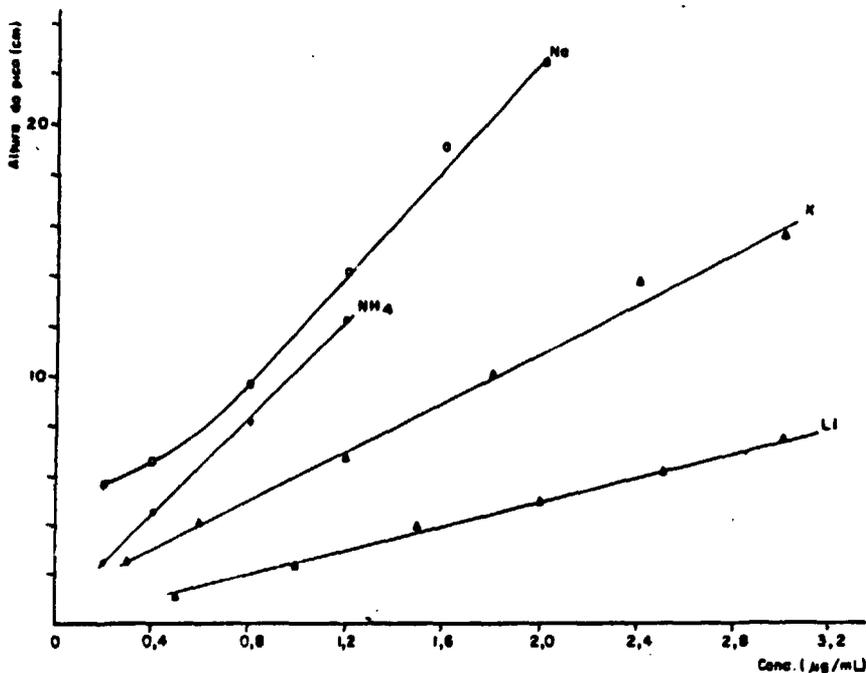


FIGURA 5.5

CURVAS DE CALIBRACAO PARA Li^+ , Na^+ , K^+ E NH_4^+
 CONDIÇÕES: FUNDO DE ESCALA DO DETECTOR $10 \mu S$
 SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR $500 \mu V$

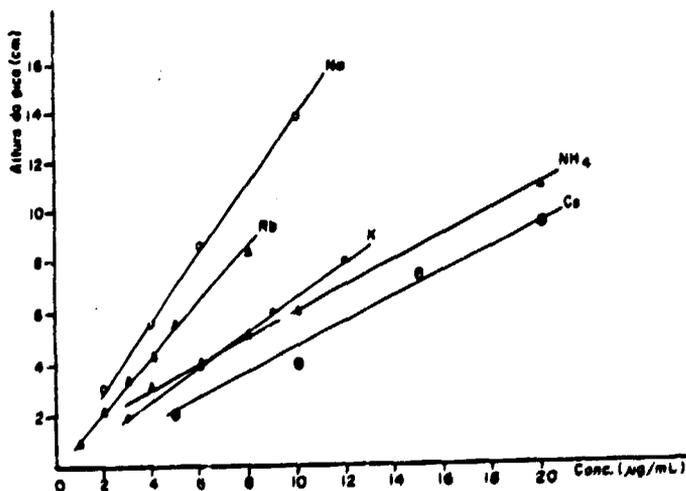


FIGURA 5.6

CURVAS DE CALIBRACAO PARA Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ E Cs^+
 CONDIÇÕES: FUNDO DE ESCALA DO DETECTOR $10 \mu S$ (Rb E Cs)
 $30 \mu S$ (Na^+ , NH_4^+ , K^+)

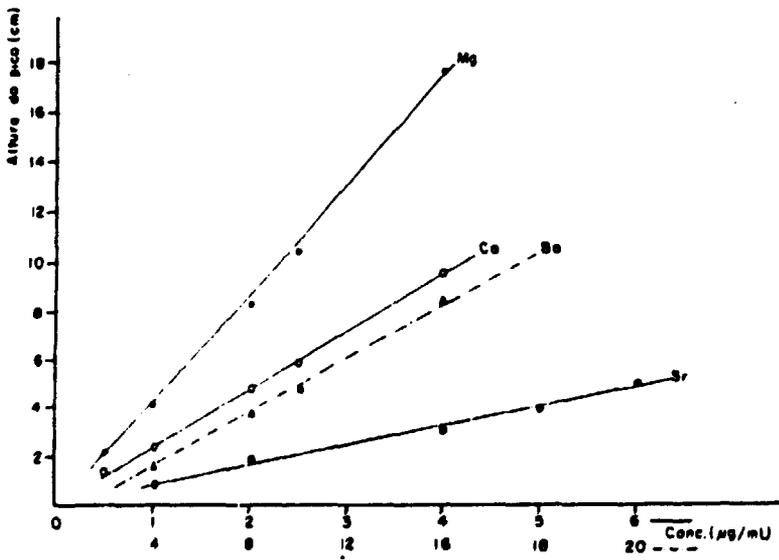


FIGURA V.7

CURVAS DE CALIBRACAO PARA Mg, Ca, Sr E Ba
CONDICOES: FUNDO DE ESCALA DO DETECTOR 10 µS
SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR 2 V

TABELA U.7

REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS NA DETERMINAÇÃO DOS
METAIS ALCALINO E ALCALINO-TERROSOS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

CATION	concentração (µg/mL)	altura do pico (mm)							DPR (%)
Li ⁺	2.0	37.0	37.5	38.5	38.5	37.5	37.5	38.5	1.3
Na ⁺	1.7	65.5	65.5	65.5	66.0	67.0	65.0	66.0	1.0
NH ₄ ⁺	1.6	48.0	52.0	49.0	49.0	51.0	52.0	52.0	3.4
K ⁺	2.2	30.5	33.5	30.0	30.0	32.0	30.0	31.0	4.3
Rb ⁺	4.0	17.5	16.5	17.0	19.0	16.5	19.0	19.0	6.7
Cs ⁺	20.0	44.0	45.0	45.0	45.0	47.0	44.5	46.0	2.6
Mg ⁺⁺	2.5	133.5	131.0	130.5	132.0	130.0	130.0	132.0	1.0
Ca ⁺⁺	2.5	77.0	73.0	74.0	72.0	72.5	72.0	73.0	2.4
Sr ⁺⁺	5.0	46.5	45.5	46.5	44.0	45.0	45.0	46.0	2.0
Ba ⁺⁺	20.0	6.0	5.5	5.5	5.5	6.0	5.5	6.5	6.2

DPR: DESUJO PADRÃO RELATIVO

V.2.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mudança de eluente exige de 1 a 3 horas para que o sistema entre em equilíbrio. Para estudar as condições de separação e reprodutibilidade os padrões, separados ou misturados, foram injetados no cromatógrafo em condições diferentes, quanto ao comprimento da coluna de separação, a natureza, concentração e fluxo do eluente.

Os eluentes (HNO_3 e HCl) para os cátions monovalentes apresentaram comportamento semelhante na resolução dos picos. Com uma só coluna separadora e vazão de 138 mL/h, obtém-se um cromatograma completo em 8 min para os cátions monovalentes e em 4 min para os divalentes. Entretanto, a resolução dos cátions pode ser prejudicada por sobreposição de picos. Quando se trabalha com duas colunas separadoras em série (Figuras V.3 e V.4) e vazão de 120 mL/h, a resolução é melhor.

Uma vez estabelecidas as condições para a determinação dos cátions, estudou-se a eficiência dos métodos de separação entre o urânio e os cátions de interesse.

Por não se dispor de amostras de urânio com teores conhecidos dos elementos a analisar, prepararam-se amostras artificiais adicionando quantidades conhecidas dos elementos em estudo aos compostos puros de urânio. Os teores originais dos metais alcalinos e alcalino-terrosos foram analisados em amostras sem adição. Observou-se que para Na^+ e K^+ os resultados coincidem com a contaminação introduzida pelos ácidos empregados e, para Ca^{++} , o teor original é o da própria amostra analisada (12 $\mu\text{g/g}$ U_3O_8).

Nas Tabelas de V.8 a V.13, mostram-se os resultados das determinações dos cátions em estudo,

TABELA U.0

DETERMINAÇÃO DE Na E K EM NITRATO DE URÂNIO APÓS SEPARAÇÃO DO URÂNIO
POR PRECIPITAÇÃO DO PERÓXIDO DE URÂNIO

ELEMENTO ADICIONADO (µg/mL)	ENCONTRADO BRANCO (µg/mL)	VALOR CORRIGIDO (µg/mL)	MÉDIA E DESVIO PADRÃO (K)
Na	1.0	2.5	1.2
		2.8	1.5
		2.6	1.3
		2.7	1.4
		2.5	1.2
			1.3 ± 0.1
	5.0	6.4	5.1
		5.8	5.5
		5.9	4.6
		6.1	4.8
5.2		3.9	
		4.8 ± 0.6	
K	2.0	2.6	1.6
		3.2	2.2
		2.6	1.6
		2.7	1.7
		3.1	2.1
			1.8 ± 0.3
	10.0	10.1	9.0
		9.0	8.0
		11.0	10.0
		11.5	10.5
9.0		8.0	
		9.1 ± 1.1	

TABELA U-9

RECUPERAÇÃO DE LI, RB E CS EM NITRATO DE URÂNIO APÓS SEPARAÇÃO DO URÂNIO POR PRECIPITAÇÃO DO PEROXÍDO DE URÂNIO

LI		RB		CS	
ADICIONADO (µg/mL)	MÉDIA ENCONTRADO (µg/mL)	ADICIONADO ENCONTRADO (µg/mL)	MÉDIA (µg/mL)	ADICIONADO ENCONTRADO (µg/mL)	MÉDIA (µg/mL)
1.00	0.95 0.97 0.91 0.98 0.96	3.0	3.1 3.0 2.9 3.0 3.0	5.0	5.1 4.9 5.0 5.1 5.3
0.10	0.11 0.10 0.10 0.11 0.10	15.0	14.0 15.0 15.0 15.5 14.5	25.0	27.0 25.0 25.0 26.0 25.0

* ESSES ELEMENTOS NÃO FORAM ENCONTRADOS NA PROVA EM BRANCO

TABELA U-10

RECUPERAÇÃO DE Ca, MB, SF E BA EM NITRATO DE URÂNIO APÓS SEPARAÇÃO DO URÂNIO POR PRECIPITAÇÃO DO PEROXÍDO

MB		CaM		SF		BA	
ADIC (µg/mL)	MÉDIA ENCONTRADO (µg/mL)	ADIC. ENCONTR. (µg/mL)	MÉDIA (µg/mL)	ADIC. ENCONTR. (µg/mL)	MÉDIA (µg/mL)	ADIC. ENCONTR. (µg/mL)	MÉDIA (µg/mL)
0.50	0.60 0.56 0.51 0.53 0.58	0.50	0.60 0.55 0.55 0.50 0.55	1.00	1.00 0.90 0.95 1.05 1.10	20.00	18.0 17.0 18.5 16.5 17.0
5.00	4.50 4.80 5.20 4.90 4.60	5.0	4.50 5.40 5.20 4.30 4.80	10.00	9.5 9.5 9.7 10.0 9.6	9.7 ±0.2	17.5 16.5 16.0 17.0

* Na prova em branco, feita com selugão de urânio, foram encontradas 0.6 µgCa/mL, já deduzida dos valores experimentais

TABELA U.11

RECUPERAÇÃO DE Rb E Cs NO EFLUENTE DE RESINA ANIÔNICA (R₂SO₄)

Rb ^M			Cs ^M		
ADICIONADO	ENCONTRADO	MÉDIA	ADICIONADO	ENCONTRADO	MÉDIA
(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)
3.0	2.9		5.0	5.4	
	3.0			5.1	
	2.9	2.9		5.2	5.2
	2.5	±0.2		5.0	±0.2
	3.0			5.1	

* Esses elementos não foram encontrados na prova em branco feita usando-se urânio

TABELA U.12

RECUPERAÇÃO DE Hg, Ca E Sr NO EFLUENTE DE RESINA ANIÔNICA (R₂SO₄)

Hg			Ca ^M			Sr		
ADIC.	ENCONT.	MÉDIA	ADIC.	ENCONT.	MÉDIA	ADIC.	ENCONT.	MÉDIA
(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)	(μg/mL)
0.50	0.62		0.5	0.60		1.0	1.00	
	0.60			0.40			1.10	
	0.56	0.50		0.70	0.54		1.10	1.03
	0.60	±0.05		0.40	±0.15		0.93	±0.08
	0.50			0.60			0.96	
5.00	4.95		5.0	4.90		10.0	0.10	
	4.91			4.80			0.50	
	4.40	4.71		4.50	4.65		9.20	0.90
	4.80	±0.24		4.30	±0.25		0.60	±0.70
	4.40			4.50			9.90	
	4.80			4.90				

* Na prova em branco com urânio foram encontrados 0,12 μg Ca/mL. Já deduzido dos valores experimentais

TABELA U.13

RECUPERAÇÃO DE Ca, Mg, Sr E Ba NO EFLUENTE DE RESINA ANIÔNICA (R-CL, HCl 6M)

Mg			Ca ^M			Sr			Ba		
ADIC. (µg/mL)	ENCONT. (µg/mL)	MÉDIA (µg/mL)									
5.0	4.6		5.0	4.5		10.0	0.1		20.0	16.7	
	4.0			4.6			10.1			15.0	
	5.1	4.9±0.2		5.2	4.9±0.3		0.5	0.9±0.0		20.0	17.5±2.0
	4.0			5.1			0.6			17.0	
	5.0			5.2			9.2			15.5	

* NA PROVA EM BRANCO, COM URÂNIO, FORAM ENCONTRADOS 0.12 µg/mL DE Ca, JÁ DEDUZIDOS DOS VALORES EXPERIMENTAIS.

presentes em amostras de U_3O_8 nuclearmente puro após dissolução e separação do urânio por meio de precipitação com peróxido de hidrogênio ou pela técnica de troca iônica.

Após a separação do urânio, deve-se eliminar o excesso de ácido da solução por evaporação ou, então, diluí-la a fim de diminuir a concentração do ácido na amostra, antes de ser injetada no cromatógrafo. Amostras muito ácidas causam um aumento na condutividade da solução eluída e a resolução dos picos correspondentes ao Na^+ , K^+ e NH_4^+ é prejudicada.

O método de separação por troca iônica é eficiente para os cátions Cs^+ , Rb^+ , Mg^{++} , Ca^{++} e Sr^{++} . Quando se usa a cromatografia de íons existem picos não identificados na região inicial do cromatograma, que, provavelmente, são devidos a radicais orgânicos. Esses picos interferem na resolução da mistura constituída pelos cátions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ e K^+ .

A separação por troca iônica em resina aniônica na forma sulfato (R_2SO_4) é desaconselhada, pois, desta forma ocorrerá o inconveniente da precipitação do sulfato de bário que fica retido na coluna. Assim, para a análise de bário é recomendada a separação do urânio em meio clorídrico e resina aniônica forte (Tabela V.13).

Em ensaios preliminares observou-se que não se tem uma separação do NH_4^+ quando o urânio é precipitado com peróxido de hidrogênio. Parte dos íons é, provavelmente, arrastada com o urânio. Devido à necessidade de evaporar a amostra para eliminar o excesso de ácido e, também, por causa da interferência causada por picos não identificados após a separação por troca iônica, a determinação do NH_4^+ pela técnica de cromatografia de íons pode ser feita quando a quantidade a ser determinada é da ordem de mg. Uma vez que, neste caso, a interferência causada pela acidez e pelos picos não identificados, fica eliminada pela diluição. Na Tabela V.14 apresenta-se a determinação de NH_4^+ em

TABELA U.14

DETERMINAÇÃO DE NH_4^+ EM TRICARBONATO DE AMÔNIO
E URÂNIO APÓS SEPARAÇÃO DO URÂNIO POR TROCA IÔNICA

Teor de NH_4^+ no TCAU: 12,67%

NH_4^+		
ADICIONADO ($\mu\text{g/mL}$)	ENCONTRADO ($\mu\text{g/mL}$)	$\text{NH}_4^+/\text{TCAU}$ (%)
0	50,8	12,71
0	50,7	12,69
0	46,9	11,74
0	49,1	12,26
0	50,1	12,52
0	47,4	11,84
20	70,2	12,54*
20	67,2	11,80*
40	90,3	12,57*
40	88,8	12,84*

* valor obtido após descontar a
quantidade adicionada

tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) após separação prévia do urânio por troca iônica. Os resultados são comparados com aqueles obtidos pelo método de determinação de NH_4^+ por microdifusão⁽³⁷⁾.

V.2.10 CONCLUSÃO

Dos métodos estudados para a separação do urânio, a precipitação com peróxido de hidrogênio é o mais rápido e apresenta menos interferência. Aplica-se à determinação de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++} . A possibilidade de determinar Na^+ e K^+ está condicionada ao nível de contaminação introduzida pelos reagentes.

A determinação de NH_4^+ em TCAU, após separação por troca iônica com resina aniônica, mostrou ser eficiente e pode ser usado como um método alternativo de análise para a caracterização do composto.

Chama-se a atenção para a vantagem da técnica analítica proposta, enfatizando-se a separação dos analitos em uma só operação (precipitação do peróxido de urânio ou retenção do urânio em resina aniônica) e a determinação individual em uma sequência cromatográfica. O método é simples, de boa precisão e relativamente rápido, podendo-se completar uma análise em 2 horas.

V.3 SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS IONS FLUORETO, CLORETO, NITRATO, FOSFATO E SULFATO EM SOLUÇÕES, EM COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS E EM PRODUTOS FINAIS DE URÂNIO

V.3.1 SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FLUORETO E CLORETO EM COMPOSTOS DE URÂNIO

V.3.1.1 INTRODUÇÃO

A presença do fluoreto em compostos de urânio destinados ao uso nuclear é prejudicial aos equipamentos de dissolução (aço inox) e aos fornos sendo, também, inconveniente ao próprio combustível nuclear devido ao efeito de corrosão.

A análise quantitativa de fluoreto é, via de regra, dificultada pela presença de cátions com os quais este ânion forma complexos estáveis. Entre eles destacam-se o próprio urânio (sob a forma de ion UO_2^{++}) e algumas das impurezas que o acompanham: Zr^{4+} , Th^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} e os lantanídeos. Algumas combinações com o fluoreto são muito estáveis como, por exemplo : AlF_2^+ ($k= 7,4 \cdot 10^{-7}$), FeF_2^+ ($k= 5,2 \cdot 10^{-6}$), GdF_2^+ ($k= 8,34 \cdot 10^{-6}$), ThF_3^+ ($k= 2,0 \cdot 10^{-8}$), ZrF_3^+ ($k= 1,6 \cdot 10^{-9}$) (20).

Dos diferentes métodos de determinação de fluoreto, os mais recentes, práticos e com boa sensibilidade são os que fazem uso do eletrodo sensível a fluoreto e a cromatografia de ions, cujos limites de detecção para fluoreto na solução a ser medida são 0,02 $\mu\text{g/mL}$ e 0,05 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente.

A determinação direta de fluoreto por eletrodo sensível a íon é impossível na presença de quantidades apreciáveis de urânio e de outros cátions interferentes; requer sempre a separação prévia dos mesmos⁽¹¹²⁾.

Na análise por cromatografia de íons não é conveniente introduzir soluções com massas relativamente grandes de íons, especialmente metálicos, por que podem exaurir as colunas.

Apresenta-se aqui o estudo da determinação de baixos teores de fluoreto e cloreto em pastilhas sinterizadas de dióxido de urânio, cujo maior problema é a solubilização sem perda do fluoreto. Fez-se também o estudo da interferência do zircônio em amostras de diuranato de amônio e óxidos de urânio com apreciáveis teores daquele elemento. Ensaiou-se a separação do fluoreto por troca iônica, por precipitação do urânio e outros metais em meio alcalino e, finalmente, por pirohidrólise. No primeiro método procurou-se fixar na resina os cátions UO_2^{++} e ZrO^{++} , determinando-se o fluoreto no efluente. No segundo método explorou-se a forte associação do zircônio e do urânio com a hidroxila⁽²⁰⁾ para liberar o fluoreto. Concluiu-se que a separação do fluoreto por troca iônica e por precipitação dos hidróxidos na presença de zircônio não é satisfatória, e estudou-se a separação por pirohidrólise.

PIROHIDROLISE

O método de pirohidrólise^(21, 26, 115) consiste essencialmente em passar vapor superaquecido (800 a 1000°C) sobre o composto de urânio contendo o haleto. O ácido halogenídrico é volatilizado, absorvido em solução tampão e determinado por diferentes métodos. O tubo de reação pode ser de platina, níquel, nonel ou quartzo, sendo este último o mais recomendado. A amostra é colocada em uma navicula de platina para combustão.

O método de pirohidrólise é usado essencialmente para amostras sólidas, em material refratário, rochas, minerais, não sendo recomendado para matrizes orgânicas; faz-se a separação direta do haleto sem tratamento prévio (fusão, destilação, troca iônica) e , em presença de interferentes que formam complexos com os haletos. Esta técnica é facilmente aplicada em análises de fluoreto e cloreto facilmente hidrolisáveis, entre eles os fluoretos e cloretos de urânio, tório, alumínio, bismuto, magnésio, zinco e de terras raras. Para os compostos dificilmente hidrolisados (fluoretos e cloretos de lítio, sódio, bário e cálcio) pode-se usar U_3O_8 como acelerador. São aceleradores para pirohidrólise: WO_3 , Al_2O_3 , CrO_3 e V_2O_5 . Uma separação por pirohidrólise pode ser completada em 60 min para a maioria dos compostos e os erros são menores que 0,05%. O método adapta-se à micro-análise.

V.3.1.2 EQUIPAMENTO

. Analisador Sensível para íons " ORION ", modelo 407 A;

. Eletrodo sensível a fluoreto " ORION ", modelo 94-09-00;

. Eletrodo de referência Ag/AgCl de junção simples Orion", modelo 90-00-01, operando com solução interna de KCl saturado;

. Coluna de vidro de 8 mm de diâmetro interno para cromatografia de troca iônica;

. cromatógrafo de íons equipado com coluna separadora de ânions (HPIC AS1) e coluna supressora na forma R-H.

Equipamento para pirohidrólise (Figura V.8)

. Regulador e medidor de fluxo;

. Balão de fundo redondo usado como gerador de vapor, em uma manta de aquecimento;

. forno tubular de 2 kw (220 V);

. tubo de quartzo de dimensões 585 mm por 27 mm de diâmetro interno;

. Navicula para combustão feita de platina, com 39 mm de comprimento, 12 mm de largura e 9 mm de profundidade;

. Frasco de coleta, em polietileno, de 50 mL de capacidade.

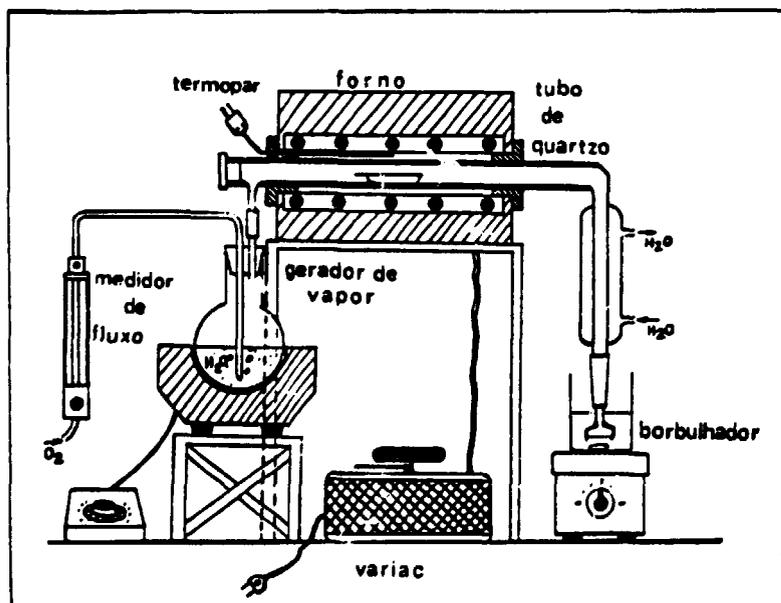


FIGURA U.8

EQUIPAMENTO PARA IRIDRÓLISE

V.3.1.3 REAGENTES

Cilindro de oxigênio com manômetro; fluoreto de sódio, cloreto de sódio, cloreto de zirconilo octa-hidratado, ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidróxido de amônio, óxido de urânio (U_3O_8) isento de fluoreto, ácido acético glacial e acetato de sódio.

Padrão de fluoreto 1g/L: Pesar 2,2100 g de NaF anidro dessecado em estufa a 120°C por 8 horas, dissolver em água destilada e levar o volume a 1 litro. Guardar em frasco de polietileno.

solução de Zircônio: Pesar 0,2500 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, dissolver em água destilada e diluir a 250 mL adicionando 0,5 mL de HCl concentrado para evitar a hidrólise.

solução estoque:

a) Pesar 2,5987g de U_3O_8 , dissolver em ácido nítrico concentrado, adicionar 2,0 mL de solução de NaF 1g/L e diluir a 100 mL.

b) Pesar 2,5987 g de U_3O_8 , dissolver em ácido nítrico concentrado, adicionar 0,5 mL de solução padrão de NaF 1 g/L e diluir a 100 mL.

c) Pesar 2,5987g de U_3O_8 , dissolver em ácido nítrico concentrado e diluir a 100 mL.

Preparação de TISAB (total ionic strength adjustor buffer):

A solução foi preparada por adição de 57 mL de ácido acético glacial e 58 g de NaCl a 500 mL de água. O pH

foi acertado com NaOH 6M até um valor 5,3 e 5,5 e o volume foi completado a 1 litro.

V.3.1.4 DETERMINAÇÃO DE FLUORETO POR ELETRODO SENSÍVEL

As medidas potenciométricas para a determinação de fluoreto foram realizadas sob agitação constante, três minutos após a introdução dos eletrodos, em copos plásticos descartáveis, contendo 10 mL de solução padrão ou amostra e 10 mL de TISAB.

V.3.1.5 DETERMINAÇÃO DE FLUORETO E CLORETO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

As condições aplicadas ao cromatógrafo de íons para a determinação de fluoreto e cloreto (e outros ânions) encontram-se na Tabela V.15.

Detalhes teóricos foram discutidos no Capítulo I. A Figura V.9 representa um cromatograma típico de uma separação de ânions, aplicando-se as condições da Tabela V.15.

V.3.1.6 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE FLUORETO

SEPARAÇÃO POR TROCA IÔNICA

Montar uma coluna de troca iônica de 8 mm de diâmetro interno contendo cerca de 10 mL de resina catiônica (DOWEX 50W - X12). Condicionar e regenerar a resina com H_2SO_4 2M, aproximadamente 50 mL, lavar com água destilada até o efluente não apresentar mais acidez. Pipetar uma alíquota da solução de urânio a ser analisada, que contenha no máximo o equivalente a 1 g de UO_2^{++} e percolar pela coluna com uma vazão de 1 mL/min. Lavar a coluna com água

TABELA U.15

CONDIÇÕES APLICADAS AO CROMATÓGRAFO DE ÍONS PARA
A DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS

ELUENTE	NaHCO_3 3,0mM/ Na_2CO_3 2,4mM
PRESSÃO DA BOMBA	500 PSI
FLUXO	138 mL/min
COLONAS ANALÍTICAS	PRÉ-COLONA(3X50mm) E SEPARADORA ANIÔNICA CONTENDO RESINA PELICULAR ANINADA- HPIC AS1(3X250mm)
COLONA SUPRESSORA	NA FORMA R-H, 60X100 mm
SOLUCAO REGENERANTE	H_2SO_4 1 M
SENSIBILIDADE DO DETECTOR	ESCALA VARIÁVEL DE 1 A 30 μS
VOLUME DE INJEÇÃO	100 μL
AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR	100 mV A 5V

destilada. Reunir o efluente e a lavagem em balão volumétrico de 50 mL. Consegue-se assim eliminar totalmente a interferência do urânio⁽¹¹³⁾.

A regeneração da coluna é feita com 50 mL de H₂SO₄ 2M.

Para estudar a influência do zircônio na separação do urânio(VI)-fluoreto foram feitos experimentos adicionando-se quantidades crescentes de zircônio à solução de nitrato de urânio que contem quantidades conhecidas de fluoreto. Percolaram-se 10 mL desta solução na coluna catiônica e determinou-se a concentração de fluoreto no efluente. Os resultados estão na Tabela V.16.

SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO DE URÂNIO E ZIRCONIO

Procurou-se, como alternativa à liberação e separação do fluoreto, precipitar o urânio e o zircônio com hidróxido de amônio. Uma alíquota da solução de nitrato de urânio (0,1 - 10 g U₃O₈) que contem zircônio e fluoreto (no mínimo 2 µg de fluoreto) foi diluída com água e, após leve aquecimento, foi tratada com hidróxido de amônio até reação fracamente alcalina. Continuou-se o aquecimento por cinco minutos, retirou-se da chapa de aquecimento e deixou-se sedimentar, observando se a precipitação foi completa. Deixou-se em repouso por algum tempo (20 a 30 min) para melhor coagulação do precipitado. Filtrou-se em papel faixa preta. Lavou-se o precipitado com solução de nitrato de amônio a 5 % e recolheu-se o filtrado em balão volumétrico de 100mL. Adicionou-se ácido nítrico até pH 5 a 7, completou-se o volume com água, e em seguida, fez-se a medida da concentração de fluoreto por eletrodo sensível a íons. Os resultados estão na Tabela V.17. Estudou-se também a reprodutibilidade desta separação, cujos resultados estão na Tabela V.18.

TABELA V.16

INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO NA SEPARAÇÃO DO FLUORETO POR TROCA IÔNICA E DETERMINAÇÃO COM ELETRODO SENSÍVEL A ÍONS

AMOSTRA Nº	Zr		FLUORETO		
	Zr/U (%)	RELAÇÃO MÁSSICA (Zr/F)	ESPERADO (µg/mL)	ENCONTRA- DO (µg/mL)	RECUPERADO (%)
Zr-0	-	0:1	-	3,8	100,0
Zr-2	0,01	1:0	3,8	3,7	98,7
Zr-4	0,02	1:5	3,8	3,7	98,7
Zr-20	0,08	1:1	3,8	3,5	92,1
Zr-40	0,15	2:1	3,8	3,5	93,4
Zr-50	0,19	2,5:1	3,8	3,5	92,1
Zr-60	0,23	3:1	3,8	3,3	88,2
Zr-80	0,31	4:1	3,8	3,1	78,9
Zr-100	0,39	5:1	3,8	2,4	63,2
Zr-150	0,58	7,5:1	3,8	2,3	60,5
Zr-200	0,77	10:1	3,8	1,4	36,8
Zr-250	0,97	12,5:1	3,8	0,9	26,1

TABELA U.17

RECUPERAÇÃO DO FLUORETO APÓS SEPARAÇÃO DO ZIRCÔNIO POR
PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO E DETERMINAÇÃO
POR ELETRODO SENSÍVEL

AMOSTRA N°	Zr		F ⁻		
	ADIC. (mg)	Zr/U ₂ O ₃ (µg/g)	ESPERADO (µg/mL)	ENCONTRADO (µg/mL)	RECUPERAÇÃO (%)
BRANCO	-	-	-	0,10	-
SOL-C	3,00	1,16	-	0,10	-
SOL-C	3,00	1,16	1,90	1,70	89,5
SOL-A	3,00	1,16	1,90	1,65	86,9
SOL-B	0,00	0,00	0,50	0,50	100,0
SOL-B	0,00	0,00	0,50	0,53	106,0
SOL-A	3,00	1,16	1,90	1,70	89,5
SOL-A	6,00	2,30	1,90	1,80	95,0
SOL-A	6,00	2,30	1,90	1,70	89,5
SOL-A	6,00	2,30	1,90	1,76	93,0
SOL-B	6,00	2,30	0,50	0,46	92,0
SOL-B	6,00	2,30	0,50	0,44	96,0

TABELA U.18

REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO
DOS HIDRÓXIDOS E DETERMINAÇÃO POR ELETRODO SENSÍVEL

FLUORETO	
ENCONTRADO (µg/mL)	RECUPERADO (%)
0,47	93,80
0,45	90,00
0,48	95,99
0,44	87,99
0,44	87,99
0,42	83,99
0,46	97,82

amostra: 10 mL de solução B
com 6,0 mg de Zr e
0,5 µg/mL de F⁻

% recuperações: 91,10 ± 4,9
desvio padrão relativo 4,51%

Separação por pirohidrólise:

Usando-se o equipamento de pirohidrólise indicado na Figura V.8, estudaram-se as condições para se otimizar a recuperação de fluoreto em compostos de urânio.

Fizaram-se ensaios com amostras de U_3O_8 (1g) isenta de fluoreto. A concentração de fluoreto foi determinada por eletrodo sensível a fluoreto e por cromatografia de ions. Na Tabela V.15 estão as condições de operação do cromatógrafo de ions.

Procedimento para a pirohidrólise:

1. aquecer o forno até no máximo 600°C;
2. abastecer com água o reservatório do gerador de vapor e aquecer até 80°C , aproximadamente;
3. ajustar o fluxo de O_2 para 2 L/min;
4. o borbulhador deve estar mergulhado em 15 mL de solução tampão ou eluente ($NaHCO_3$, Na_2CO_3), sob banho de gelo;
5. colocar aproximadamente 1 g da amostra na navicula de combustão , introduzir a navicula no tubo de quartzo e fechar o sistema imediatamente;
6. aquecer o sistema a $950 \pm 50^\circ C$ e manter a pirohidrólise por uma hora.

Deve-se fazer sempre uma prova em branco com U_3O_8 isento de fluoreto.

Para se estudar a eficiência de recuperação fez-se uma série de separações de fluoreto. Os resultados estão na Tabela V.19.

Na Tabela V.20 apresenta-se uma comparação entre a determinação de fluoreto por cromatografia de ions e por eletrodo sensível a fluoreto.

Fizeram-se determinações de fluoreto e cloreto em diferentes lotes de DUA , Tabela V.21, uma vez que o

TABELA U.19

REPRODUTIBILIDADE DA SEPARAÇÃO DO FLUORETO POR
PIROHIDRÓLISE E DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE
ÍONS

MASSA U_3O_8 (g)	FLUORETO		
	ESPERADO (μ g)	ENCONTRADO (μ g)	RECUPERADO (%)
0,9991	500	493	98,6
1,0020	500	400	80,0
1,0010	500	475	95,0
1,0000	500	499	99,8
0,5286	100	110	110,0
0,5641	100	95	95,0
0,5245	100	105	105,0

TABELA U.20

COMPARAÇÃO ENTRE AS DETERMINAÇÕES DE FLUORETO
EM DIFERENTES LOTES DE DUA, APÓS SEPARAÇÃO
POR PIRÓHIDRÓLISE, POR ELETRODO SENSÍVEL E
CROMATOGRAFIA DE ÍONS

AMOSTRA	FLUORETO (%)	
	ELETRODO SENSÍVEL	CROMATOGRAFIA DE ÍONS
DUA-4	0,034	0,031
	0,030	0,025
	0,032	0,024
DUA-3	0,036	0,028
	0,037	0,034
	0,036	0,031
DUA-12	0,035	0,033
	0,050	0,048
	0,043	0,044
	0,042	0,038

TABELA U.21

DETERMINAÇÃO DE FLUORETO E CLORETO EM DIFERENTES LOTES DE DUA
 POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS E SEPARAÇÃO POR PIROHIDRÓLISE

AMOSTRA	MASSA ANALISADA (g)	F ⁻ RECUPERADO (%)	Cl ⁻ RECUPERADO (%)
DUA-24	0,5036	0,023	0,041
	0,5938	0,028	0,039
	0,5663	0,028	0,041
DUA-13	0,3967	0,038	0,045
	0,4952	0,027	0,038
	0,4539	0,031	0,045
	0,5381	0,031	0,041
DUA-23	0,4509	0,031	0,050
	0,5029	0,025	0,050
	0,5999	0,031	0,038
DUA-14	0,5151	0,032	0,042
	0,5016	0,032	0,041
	0,5444	0,029	0,041

cloreto apresenta o comportamento semelhante ao do fluoreto⁽⁶⁾.

Nas Figuras V.9 e V.10 tem-se os cromatogramas dos ânions nas condições descritas na Tabela V.6. A Figura V.10 apresenta o cromatograma de uma amostra de DUA após separação dos ânions por pirohidrólise.

V.3.1.7 APLICAÇÃO E COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS

Analisaram-se três amostras de DUA provenientes do Complexo Industrial de Poços de Caldas, MG.

Para diminuir o efeito do complexo Zr-F na separação por coluna de troca iônica fez-se uma diluição maior da amostra antes desta ser percolada na coluna.

Os processos de separação por precipitação e pirohidrólise usados nas amostras foi o mesmo descrito anteriormente. Os resultados estão na Tabela V.22.

Pode-se observar pela Tabela V.22 uma grande diferença entre os resultados por diferentes métodos de separação para amostras cujo teor de zircônio é cerca de 2,5%. Somente na separação por pirohidrólise é que se tem uma recuperação total do fluoreto sem influência do zircônio.

V.3.1.8 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Sabe-se por trabalhos anteriores⁽¹¹³⁾ que a separação de fluoreto em urânio por troca iônica é quantitativa e aplicada a compostos de urânio de grau nuclear (nitrato de urânio, diuranato de amônio, óxidos de urânio, tricarbonato de amônio e urânio, peróxido de urânio). Porém o mesmo não acontece em presença de zircônio. Pode-se observar pela Tabela V.16 que há uma

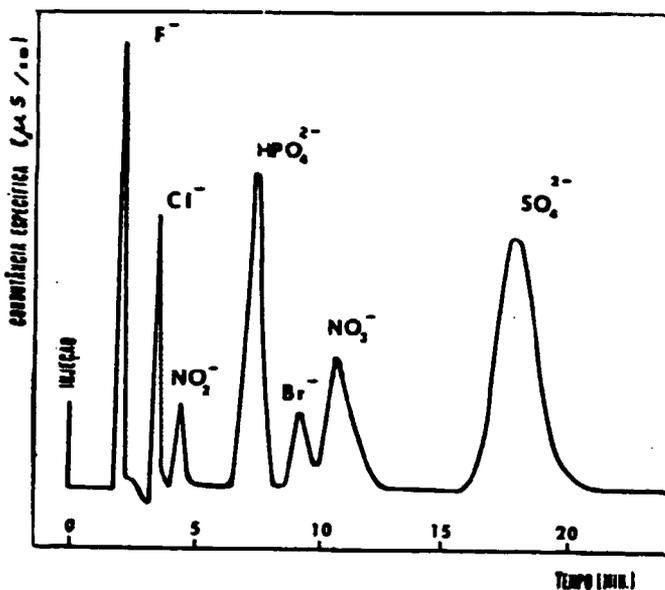


FIGURA U.9

CROMATOGRAMA TÍPICO DE UMA SEPARAÇÃO DE ÂnIONS

CONCENTRAÇÕES (µg/mL): $F^- = 3$, $Cl^- = 4$, $NO_2^- = 10$

$HPO_4^{2-} = 50$, $Br^- = 10$

$NO_3^- = 30$, $SO_4^{2-} = 50$

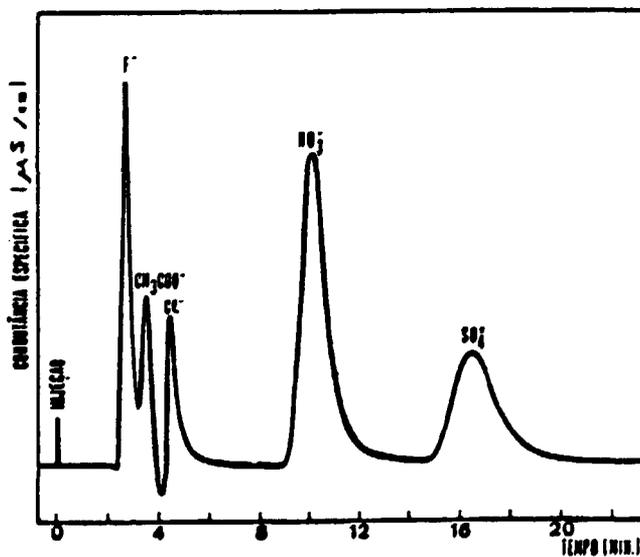


FIGURA U.10

CROMATOGRAMA DE UMA AMOSTRA DE DUAS APÓS SEPARAÇÃO
POR PIRONIDRÓLISE

Condições: Detector: escala 10 MHO

Ajuste de sensibilidade do registrador 2V

Concentração encontrada: $F^- = 4,1 \mu\text{g/mL}$

$Cl^- = 3,5 \mu\text{g/mL}$

$NO_3^- = 38 \mu\text{g/mL}$

$SO_4^{2-} = 13 \mu\text{g/mL}$

TABELA V.22

· DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM DUA IMPURIFICADO COM Zr E Mn.
COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE SEPARAÇÃO.

AMOSTRA DUA	Zr/Um (%)	Mn/Um (%)	x F/DUA				
			TROCA IÔNICA		PIRONIDRÓLISE		PRECIPITAÇÃO
			IC	ES	IC	ES	ES
492/2	2,5	0,7	0,017	0,018	0,044	0,039	0,022
492/3	2,4	0,6	0,019	0,019	0,037	0,030	0,019
492/4	2,3	0,6	0,027	0,025	0,033	0,027	0,016

IC= CROMATOGRAFIA DE ÍONS

ES= ELETRODO SENSÍVEL

interferência considerável na recuperação de fluoreto por troca iônica para teores de zircônio superiores a 0,15%.

Sendo a hidroxila um ligante inorgânico mais estável com relação ao zircônio do que para o fluoreto, era de se esperar que uma precipitação com hidróxido de amônio deslocasse o complexo Zr-F deixando o fluoreto livre. Pode-se observar pela _____ que a porcentagem de recuperação de fluoreto nas amostras é de 90% para concentrações em torno de 200 ppm.

Na separação por pirohidrólise eliminam-se todos os problemas de interferentes e de dissolução da amostra, sendo o fluoreto totalmente volatilizado e recuperado por condensação como HF. Para que a recuperação do fluoreto seja total é preciso otimizar as condições de pirohidrólise. O fluxo de O₂ não pode ser muito elevado, no máximo 2 L/min., o sistema de condensação deve ser eficiente para não haver perda de HF para o ambiente e o tempo de reação deve ser de aproximadamente uma hora; deve-se sempre fazer uma pirohidrólise em branco e, de tempos em tempos, fazer a pirohidrólise com um padrão para se saber se a separação continua sendo eficiente. Deve-se tomar cuidado com perdas.

Uma das vantagens de se utilizar a pirohidrólise é a de se poder trabalhar com amostras sólidas e de utilizar quantidades maiores de massa (de 1 a 10 g) dependendo do tamanho da navícula de combustão e da quantidade de fluoreto na amostra. O limite de detecção para o fluoreto é de 1 µg/mL de amostra e para cloreto, de 5 µg/mL de amostra.

V.3.2 DETERMINAÇÃO DE ANIONS EM ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL

V.3.2.1 INTRODUÇÃO

Aplicou-se a técnica de cromatografia de íons para a determinação da concentração de fluoreto, nitrato, sulfato e fosfato em ácido fosfórico industrial após separação prévia dos interferentes por troca catiônica ou complexação com EDTA. Verificou-se que com a complexação dos cátions com EDTA obtêm-se resultados mais exatos. A técnica permite analisar impurezas aniônicas e determinar, ao mesmo tempo, a concentração do ácido fosfórico de modo rápido e com boa reprodutibilidade.

Mais de 70% das rochas fosfatadas são tratadas pelo processo de "via úmida" com ácido sulfúrico concentrado para a obtenção do ácido fosfórico. Este apresenta um teor de 28 a 30 % de P_2O_5 e pode ser utilizado diretamente na produção de fertilizantes ou concentrados entre 40 e 54% de P_2O_5 , principalmente levando-se em conta o seu transporte^(15,44).

Na produção do ácido fosfórico, cerca de 80% do urânio existente nas rochas também são solubilizados. Quando o ácido fosfórico é utilizado para a produção de fertilizantes, todo o urânio acompanha o fosfato, perdendo-se novamente no solo, à medida que os fertilizantes são utilizados. Torna-se, portanto, de grande importância a recuperação da maior parte de urânio⁽⁷⁰⁾. Esse tratamento deve ser estabelecido em função da concentração do ácido e de suas impurezas.

A concentração do ácido fosfórico industrial varia de 5 a 6 M e a concentração média de urânio é de

0,15g/L, sendo que cerca de 50% estão presentes como urânio-VI (51,1%) . As principais impurezas são sulfato, fluoreto, alumínio, cálcio, titânio e ferro, este na forma de Fe-III e pequena fração como Fe-II. Na Tabela V.23 apresenta-se a composição média de amostras de ácido fosfórico.

No Brasil, o ácido fosfórico para fertilizantes é produzido por via úmida. Paralelamente ao crescimento acelerado da produção de ácido, estão sendo desenvolvidos métodos analíticos para a detecção e determinação de urânio (1%) e para o controle das impurezas. Para a determinação de ânions (fluoreto e cloreto) e de P_2O_5 são usados geralmente métodos clássicos, quase sempre desorados e permitindo a análise de uma só impureza em cada procedimento analítico.

V.3.2.2 EQUIPAMENTO

Os mesmos citados no item V.3.1.2.

V.3.2.3 REAGENTES

Todos os reagentes usados são de grau analítico: Ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido acético glacial, fluoreto de sódio, sulfato de sódio, nitrato de sódio, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético, cloreto férrico hexahidratado, cloreto manganoso hexahidratado, sulfato de vanadilo pentahidratado, nitrato de alumínio nonahidratado, U_3O_8 produzido no IPEN/CNEN-SP e, resina catiônica DOWEX 50W-X12, na forma H, 80-100 mesh.

Soluções-padrão de cátions

Prepararam-se soluções - padrão de Fe -III (6,7 g/l), Mn (6,0 g/L), V-IV (0,3 g/L), Al-III (0,6 g/L) e U-VI 0,19 g/L. Os sais foram dissolvidos preferencialmente

TABELA U.23
COMPOSIÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL (70)

CONSTITUINTE	AMOSTRA A (g/L)	AMOSTRA B (g/L)
PO_4^{3-}	500 - 700	500 - 700
U	0,14- 0,17	0,16- 0,19
Fe(II)	0,3 - 0,8	0,3 - 0,6
Fe(TOTAL)	7 - 10	6 - 12
V	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3
Al	3 - 6	3 - 4
Ca	2 - 4	2 - 4
SO_4^{2-}	19 - 31	27 - 33
F^-	21 - 30	26 - 29

em água , exceto, o urânio que foi dissolvido em ácido nítrico.

SOLUÇÃO DE EDTA

Preparou-se uma solução do sal dissódico do EDTA dissolvendo-se 0,9 g do mesmo em 250 mL de água destilada.

SOLUÇÕES - PADRAO DE ANIONS

Prepararam-se padrões dos ânions de interesse nas concentrações de 1 g/L em água. Após eliminação de unidade em estufa a 120°C por duas horas, pesaram-se massas convenientes e prepararam-se as soluções.

AMOSTRA ANALISADA

Acido fosfórico industrial: Utilizou-se uma amostra de ácido fosfórico industrial, produzido no País por tratamento da rocha com ácido sulfúrico. Esse ácido, de cor verde clara, contém vários elementos identificados por análise espectrográfica; Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Al e em menor quantidade Si, V, Zr, Cr e Mo, apresentando quantidade apreciável de fluoreto. As amostras têm uma concentração aproximada de 30% em P₂O₅.

V.3.2.4 ANÁLISES PRÉVIAS

As amostras de ácido fosfórico foram analisadas por métodos clássicos e os resultados serviram para avaliar a exatidão do método aqui proposto. Foram feitas as seguintes determinações:

a) determinação da concentração de H₃PO₄

Utilizou-se o método volumétrico para a padronização do ácido fosfórico p.a. Uma alíquota do ácido foi diluída com água destilada e titulada com solução padrão

de NaOH 0,5 M usando como indicador o alaranjado de metila, cuja viragem é o primeiro ponto de equivalência.

A concentração do ácido fosfórico industrial foi determinada pelo teor de P_2O_5 . Fez-se a precipitação, a quente, do fosfomolibdato de amônio, o qual foi filtrado a frio em papel faixa branca, foi lavado com KNO_3 5% e depois com água. A lavagem com água foi feita até que a adição de 1 gota de NaOH 0,1M em cerca de 40 mL da solução de lavagem apresentasse reação alcalina à fenoftaleína. Transferiu-se, com água, o precipitado juntamente com papel para o copo original, desagregando-se o papel com o auxílio de baqueta de vidro. Colocaram-se 3 gotas de fenoftaleína e adicionou-se NaOH 0,1 ou 0,5 M até a solução se tornar colorida. Adicionou-se um excesso de 5 mL e titulou-se com HCl 0,5 M.

b) Determinação de sulfato em ácido fosfórico industrial:

As análises de sulfato foram feitas por gravimetria. As impurezas metálicas do ácido fosfórico industrial foram previamente separadas em resina catiônica (DOWEX 50W-X12) na forma ácida. Uma alíquota do ácido fosfórico foi diluída com água e percolada na coluna catiônica. No eluido foi feita a análise gravimétrica do sulfato por adição de cloreto de bário, filtração, lavagem e pesagem do sulfato de bário.

c) Determinação de fluoreto

As análises de fluoreto foram feitas usando-se eletrodo sensível a fluoreto (113) após separação prévia dos interferentes metálicos por troca iônica e calibração dos eletrodos conforme descrito no item V.3.1.4.

V.3.2.5 DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

As condições aplicadas ao cromatógrafo de íons para a determinação de fosfato e outros ânions encontram-se na Tabela V.15.

Aplicando-se essas condições, estudou-se a linearidade e a reprodutibilidade do método para a determinação de fosfato e verificou-se o comportamento de outros ânions na presença de excesso de H_3PO_4 .

a) *LINEARIDADE*

A partir de uma solução de H_3PO_4 p.a. de concentração conhecida, prepararam-se soluções de diferentes concentrações. Aliquotas de cada uma dessas soluções foram injetadas no cromatógrafo e o pico característico do fosfato foi registrado. A quantificação foi feita usando a altura do pico. As curvas de calibração, apresentadas na Figura V.11, foram obtidas traçando-se a altura do pico em função da concentração do fosfato.

b) *REPRODUTIBILIDADE*

A reprodutibilidade da determinação de fosfato pelo cromatógrafo de íons foi estudada por meio de 7 análises paralelas de uma amostra de H_3PO_4 , depois de diluído. O resultado foi de $52,5 \pm 1,2$ ug de H_3PO_4 /mL. Isto é, um desvio padrão relativo de 2,3%.

c) *COMPORTAMENTO DE ÂNIONS EM ÁCIDO FOSFÓRICO*

Prepararam-se soluções de ácido fosfórico às quais se adicionaram quantidades conhecidas dos íons de interesse (fluoreto, nitrato e sulfato) próximas daquelas encontradas nos ácidos fosfóricos industriais. As soluções foram diluídas com água destilada e injetadas no cromatógrafo de íons. Para verificar se ocorria alguma

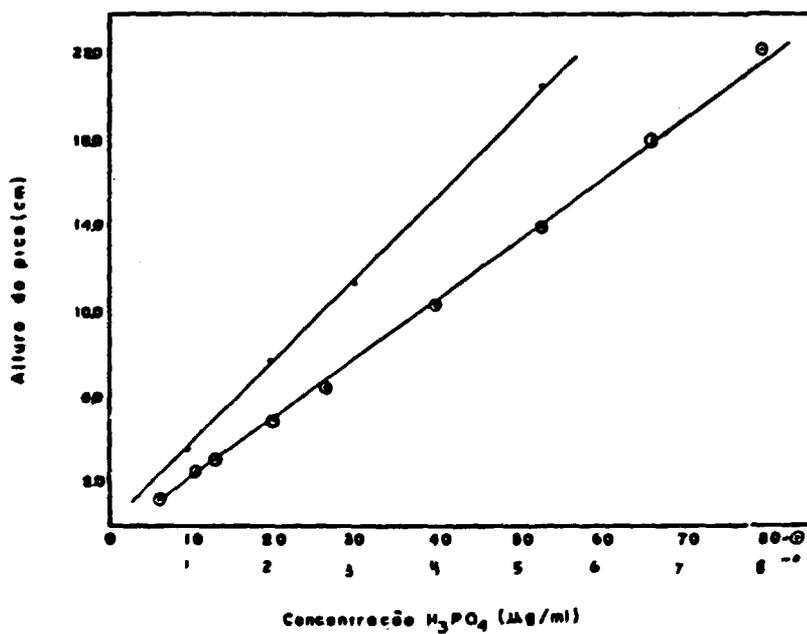


FIGURA V.11

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO Fosfato

●- CONDIÇÕES: DETECTOR- ESCALA $10 \mu s$
AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 1 V

○- CONDIÇÕES: DETECTOR- ESCALA $1 \mu s$
AJUSTE DE SENSIBILIDADE DO REGISTRADOR: 1 V

influência devido à alta concentração de fosfato no tempo de retenção dos ions e na altura dos picos, estudou-se cada ion separadamente. Os resultados estão na Tabela V.24.

Observou-se , além de uma boa resolução dos picos, que a alta concentração de fosfato não interfere na análise quantitativa dos ions.

Prepararam-se soluções contendo concentrações conhecidas dos ions fluoreto e sulfato às quais foram adicionadas massas crescentes de fosfato. Essas soluções foram injetadas no cromatógrafo para verificar se uma relação mássica entre os ions fosfato e os demais ânions interfere nos resultados. Obtiveram-se os resultados da Tabela V.25.

V.3.2.6 ANÁLISE DE ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL

Uma vez verificada a possibilidade de determinação de outros ânions em presença de considerável excesso de fosfato, passou-se a estudar a determinação em ácido fosfórico industrial.

Na Tabela V.26 apresentam-se os resultados de uma análise de fluoreto e sulfato em ácido fosfórico industrial. Fez-se a diluição da amostra (de 2000 vezes), injetou-se no IC e determinou-se a concentração de cada um dos ânions por seus picos característicos, Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por métodos clássicos.

Pelos resultados pode-se observar que ocorre uma perda nas determinações. Essa perda pode ser atribuída a dois fatores: 1. formação de complexos entre os ânions e os cátions presentes (Al^{3+} , Ca^{2+} , UO_2^{2+}) ;

2. perdas na diluição do ácido, quando ocorre uma precipitação, provavelmente de fosfatos de cálcio, ferro, titânio e alumínio e também de silicatos.

TABELA V.24

DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS EM PRESENÇA DE FOSFATO
(ÁCIDO FOSFÓRICO: 52,5 µg/mL)

F ⁻ (µg/mL)		SO ₄ ²⁻ (µg/mL)		NO ₃ ⁻ (µg/mL)	
ESPERADO	ENCONTRADO	ESPERADO	ENCONTRADO	ESPERADO	ENCONTRADO
0,40	0,45	4,00	4,17	1,00	0,97
1,00	1,12	8,00	8,30	2,00	2,26
1,60	1,81	10,00	10,05	4,00	4,52
2,00	2,07	20,00	19,05	5,00	5,90
4,00	4,15	40,00	43,60	10,00	10,80

TABELA V.25

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO NA DETERMINAÇÃO
DIRETA DE FLUORETO E SULFATO

PO ₄ ³⁻ (µg/mL)	F ⁻ (µg/mL)		SO ₄ ²⁻ (µg/mL)	
	ESPERADO	ENCONTRADO	ESPERADO	ENCONTRADO
105,0	2,00	2,12	40,0	41,30
272,5	2,00	2,09	40,0	42,90
272,5	4,00	4,10	40,0	42,50
1050,0	4,00	3,90	40,0	39,20
2100,0	4,00	4,09	40,0	46,30

TABELA U-26

DETERMINAÇÃO DE ÂnIONS EM ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL POR IC
<NÚMERO DE ANÁLISES: 7 >

ÂNIONS	IC (a) (%L)	TC/IC (a) (%L)	EDTA/IC (b) (%L)	CONTEÚDO EM ANIÃOIS
F ⁻	6.23 ± 0.32	0.47 ± 0.32	0.09 ± 0.29	0.00
SO ₄ ²⁻	20.70 ± 0.10	22.64 ± 1.40	20.00 ± 0.77	26.05
H ₂ PO ₄ ⁻	4.00 ± 0.30M	5.36 ± 0.17M	5.49 ± 0.13M	5.4M

(1) DETERMINAÇÃO DIRETA POR CROMATOGRAFIA DE IONS
(2) SEPARAÇÃO PRÉVIA DOS CÂTIONS POR TROCA IÔNICA
(3) COMPLEXAÇÃO DOS CÂTIONS COM EDTA

Em vista dessas perdas, torna-se necessário a eliminação dos cátions interferentes. Para esta finalidade usaram-se dois métodos: separação por troca iônica e complexação com EDTA.

a) SEPARAÇÃO DOS CATIONS POR TROCA IONICA

Usou-se uma coluna de vidro com diâmetro de 6mm contendo cerca de 10 mL de resina DOWEX 50W-X12, condicionada com HCl 4M e lavada com água destilada até não apresentar mais cloreto. Percolaram-se 10 mL de ácido fosfórico previamente diluído (1:100) numa vazão de aproximadamente 1 mL/min, recolhendo-se o efluente e a lavagem em balão volumétrico de 50 mL.

Os ânions foram determinados nesta solução por IC. Na Tabela V.26 apresentam-se os resultados obtidos para a análise de ácido fosfórico industrial por cromatografia de íons e por métodos clássicos. Na Figura V.12 apresenta-se o cromatograma obtido após uma dessas separações.

b) COMPLEXAÇÃO COM EDTA

Para se estudar o comportamento do EDTA no sistema de separação injetou-se uma solução de EDTA (36mg/L) no cromatógrafo de íons (Figura V.13).

A seguir preparou-se uma solução contendo os cátions em concentrações semelhantes àsquelas presentes no ácido fosfórico industrial. A 1 mL desta solução adicionou-se 1mL de ácido fosfórico p.a., água destilada, e o dobro da massa de EDTA que seria suficiente para complexar os cátions presentes. Uma alíquota dessa solução foi diluída com água destilada e usada para a análise no cromatógrafo de íons. Foi obtido o cromatograma apresentado na Figura V.13.

Visto que o EDTA não causou interferência nas análises dos ânions, este complexante foi usado na análise de ácido fosfórico industrial. Diluiu-se 1 mL de ácido

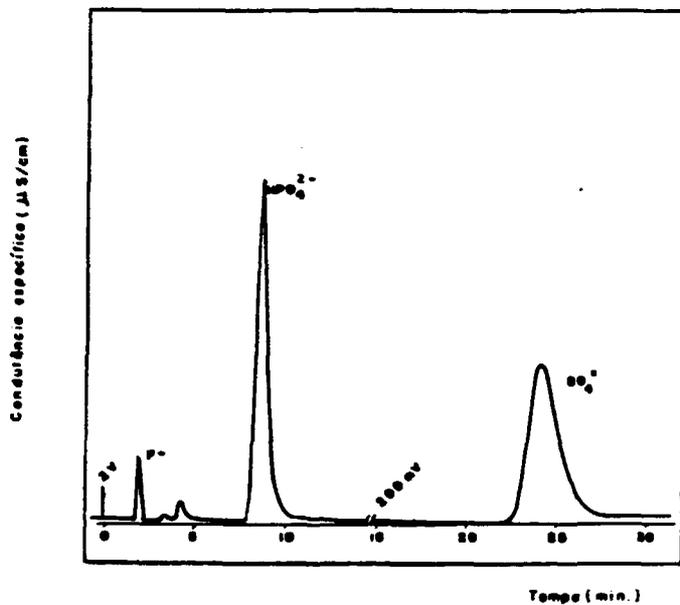


FIGURA U.12
 CROMATOGRAMA DO H_3PO_4 INDUSTRIAL COM
 SEPARAÇÃO PRÉVIA EM COLUNA CATIONICA

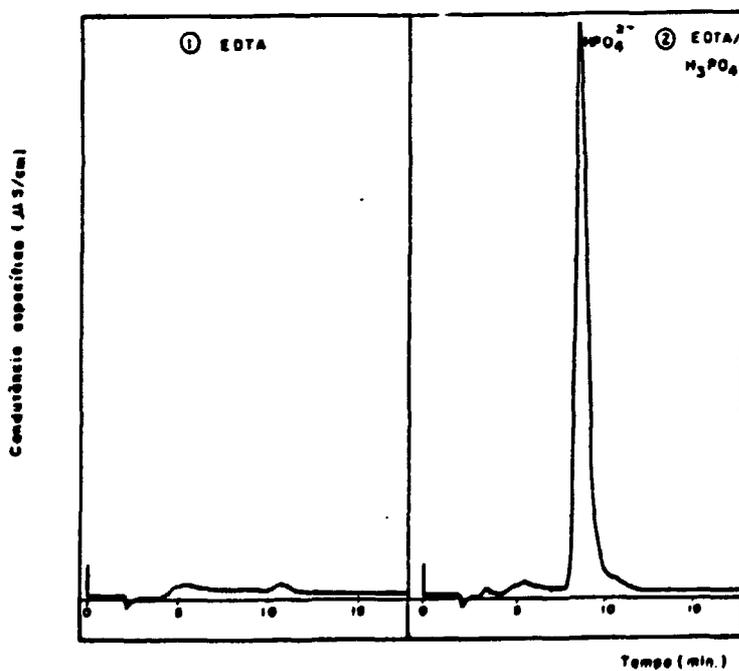


FIGURA U.13
 CROMATOGRAMA DO EDTA E EDTA + H_3PO_4
 ANOSTRA: 1- EDTA
 2- EDTA / H_3PO_4 (52,5 µg/mL)
 ENCONTRADO: 51,9 µg/mL

fosfórico industrial com água destilada, adicionaram-se 0,9g de EDTA e levou-se o volume a 250 mL. Uma vez complexados os cátions, pipetou-se uma alíquota e fez-se nova diluição de maneira a ter uma concentração de fosfato de 200 a 300 µg/mL. Esta solução foi analisada por meio do cromatógrafo de íons. Os resultados estão na Tabela V.26.

Analisaram-se vários lotes de ácido fosfórico para comparar a eficiência dos dois métodos que permitem eliminar a interferência dos cátions. As mesmas amostras foram analisadas pelos métodos convencionais. Todos os resultados obtidos nesse conjunto de análise estão na Tabela V.27 e representam o valor médio de duas provas paralelas.

V.3.2.7 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Conforme os resultados apresentados na Tabela V.25, verifica-se que é possível a determinação dos íons fluoreto e sulfato em presença de elevada concentração de íons fosfato, por meio do cromatógrafo de íons. Parece haver uma interferência da concentração dos íons fosfato na determinação do sulfato, quando a relação entre as concentrações desse íons é de 50:1, cerca de 3 vezes maior do que a relação existente no ácido fosfórico industrial, de acordo com a Tabela V.23.

A aplicação do método em amostras de ácido fosfórico industrial mostrou, porém, a presença de interferências, conforme os resultados da Tabela V.26. Uma comparação dos resultados obtidos por métodos clássicos faz supor que os ânions estejam parcialmente complexados, não sendo possível, portanto, uma análise direta da amostra. Os dois métodos propostos para a separação dos cátions foram eficientes. Os resultados na Tabela V.26 mostraram que a análise, após separação dos cátions por troca iônica, apresenta concordância com os valores reais, admitindo-se como corretos os resultados obtidos pelos

TABELA U.27

COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MÉTODOS ESTUDADOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO, FLUORETO E SULFATO EM ÁCIDO FOSFÓRICO INDUSTRIAL

AMOSTRA	P = (g/L)				SO ₄ = (g/L)				F = (mg)			
	IC		ES		IC		ES		IC		ES	
	TI	EDTA	TI	EDTA	TI	EDTA	TI	EDTA	TI	EDTA	TI	EDTA
3B	0.5	0.1	0.0	0.7	32.6	35.6	36.0	36.0	29.0	29.0	29.4	29.4
3C	0.8	7.7	7.2	7.2	24.6	30.0	27.0	27.0	29.5	29.9	29.3	29.3
4A	0.7	0.3	7.6	0.0	20.9	26.0	21.4	21.4	29.0	29.7	29.0	29.0
4B	0.0	0.0	0.0	0.7	20.3	27.2	20.0	20.0	20.2	22.1	20.2	20.2
5A	0.2	0.7	0.3	0.6	29.0	29.4	31.4	31.4	27.6	27.4	29.0	29.0
5B	0.3	0.2	0.0	0.7	16.0	20.7	10.3	10.3	27.9	28.5	29.0	29.0
5C	0.4	0.3	7.6	0.1	26.4	22.9	20.9	20.9	20.1	22.7	20.0	20.0

OB: MÉTODO DE SEPARAÇÃO; TI = TROCA IÔNICA;
 MÉTODO COM COMPLEXAÇÃO COM EDTA
 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO; IC = CROMATOGRAFIA DE ÍONS
 ES = ELETRODO SENSÍVEL

métodos convencionais. Na Tabela V.26 apresentam-se também os resultados obtidos após complexação com EDTA, verificando-se uma reprodutibilidade e uma boa concordância com aqueles obtidos por outros métodos.

Na Tabela V.27 compararam-se os resultados obtidos em várias amostras de ácido fosfórico quando se usa a cromatografia de ions e métodos convencionais. Observa-se uma boa concordância entre os resultados obtidos com o eletrodo sensível a fluoreto e os resultados obtidos pelo IC, qualquer que seja o método usado para a separação dos cátions. Na determinação dos ions sulfato verifica-se uma tendência de os resultados serem mais baixos quando se usa uma separação dos cátions por troca iônica. Por outro lado, os resultados obtidos por cromatografia de ions após complexação com EDTA são mais altos do que os resultados obtidos por gravimetria. Essa discrepância entre os resultados pode ser atribuída à formação de um precipitado quando se dilui o ácido fosfórico industrial. Esse precipitado pode ser constituído por fosfato de cálcio, alumínio ou outros cátions presentes e pode haver também, paralelamente, a formação de sulfatos insolúveis. Como as análises gravimétricas também foram feitas após separação dos cátions por troca iônica, os resultados baixos seriam justificados e pode-se concluir que a complexação dos cátions com EDTA é um método que permite resultados mais exatos, porque não ocorrem perdas.

Em relação ao fator tempo, pode-se concluir que o uso do cromatógrafo de ions permite obter resultados com maior rapidez devido à simplicidade do método e à possibilidade de analisar simultaneamente todos os ânions de interesse, incluindo-se o nitrato. O tempo necessário para uma análise, incluindo a complexação com EDTA ou a separação dos cátions por troca iônica é de aproximadamente 30 min, dos quais 15 são necessários para o registro do cromatograma.

V.3.3 SEPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM COMPOSTOS DE URÂNIO

V.3.3.1 INTRODUÇÃO

A presença de nitrato em compostos de urânio destinados ao processo nuclear é nociva sob vários aspectos.

O nitrato contribui para a corrosão dos fornos, devido à formação de óxidos nitrosos, quando o UO_3 é reduzido a UO_2 . Além disso, a presença de nitrato provoca a formação de nitreto de urânio. Outro inconveniente ocorre no reator com a formação de ^{14}C pela reação $^{14}N(n,p)^{14}C$ a partir do nitrogênio presente no combustível nuclear.

Torna-se necessário, portanto, um método rápido e preciso para o controle do teor de nitrato em compostos de urânio. Além disso, a determinação de nitrato é importante em outros controles analíticos como, por exemplo, o acompanhamento dos processos de precipitação de peróxido de urânio e como apoio nas caracterizações termoanalíticas.

Os principais métodos de determinação de nitrato⁽¹⁶³⁾ baseiam-se na volumetria, gravimetria, gasometria, espectrofotometria, espectrofluorimetria, polarografia e determinação por eletrodo sensível a íons. No trabalho de BOLTS⁽¹⁸⁾ sobre determinações de ânions em soluções e no trabalho de WIRKNER⁽¹⁶⁵⁾ sobre a determinação de nitrato em soluções de tório, encontra-se uma boa revisão desses métodos de determinação de nitrato.

Os métodos espectrofotométricos são os mais sensíveis e conseqüentemente os mais usados. Baseiam-se principalmente na nitração ou na oxidação de um composto orgânico, na redução do nitrato a nitrito ou amônia, na

formação de um complexo de associação ou na absorção do nitrato na região do ultra violeta.

Segundo vários autores (102, 107, 139), o ácido 1-fenol-2,4-dissulfônico é o reagente mais usado para a determinação espectrofotométrica de nitrato devido à sua sensibilidade e ao intervalo de aplicabilidade a várias amostras. A reação é altamente sensível. O nitrato juntamente com o reagente forma um complexo de coloração amarela a qual é intensificada em meio alcalino.

As principais interferências citadas na literatura, fora íons coloridos (como o urânio), são as devidas a nitrito, cloreto e matéria orgânica (102, 107), sendo necessária sua separação prévia.

Utilizou-se uma coluna com resina catiônica na forma ácida. O íon urânio é quantitativamente retido na resina e o ânion de interesse e demais ânions presentes na amostra são eliminados da coluna por meio de lavagem com água destilada. No eluído é feita a determinação de nitrato.

Observando-se a Figura V.9 pode-se concluir que os íons interferentes na determinação do nitrato são o brometo e o sulfato, pois apresentam picos próximos ao do nitrato. Altas concentrações desses íons podem provocar picos largos que prejudicam a determinação de nitrato. O limite mínimo de determinação estimado é de 0,3 µg/mL.

Tanto o método espectrofotométrico como o método de cromatografia de íons foram examinados, no presente trabalho, para serem aplicados no controle do teor de nitrato em compostos de urânio produzidos e purificados no IPEN. Esses compostos não contêm ânions interferentes em teores que possam prejudicar a determinação de nitrato por espectrofotometria.

Faz-se também, neste trabalho, uma comparação dos dois métodos para ser escolhido aquele que apresenta maiores

vantagens, principalmente, quanto ao fator tempo, muito importante no controle rotineiro do teor de nitrato em compostos de urânio.

V.3.3.2 EQUIPAMENTO

- . Espectrofotômetro Perkin-Elmer, Modelo 356;
- . Cromatógrafo de ions conforme escrito no item V.2.1.3.

V.3.3.3 REAGENTES

- . Acido 1-fenol-2,4-dissulfônico: Dissolver 25g de fenol p.a. em 220 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. Aquecer em banho-maria por duas horas e guardar em frasco bem fechado, para evitar umidade.
- . Hidróxido de potássio 12 M
- . Solução estoque de nitrato contendo 1mg de NO_3^- /mL, preparada por dissolução de KNO_3 .
- . Acido sulfúrico concentrado, ácido perclórico concentrado, resina Dowex 50W-X12.

V.3.3.4 METODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

A) DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA E SEPARAÇÃO DO URÂNIO

Dissolver 5 g do composto de urânio em 5 mL de ácido perclórico concentrado ou em 1 a 2 mL de ácido sulfúrico concentrado com leve aquecimento , se necessário, e completar o volume a 50 mL com água destilada.

Montar uma resina de troca catiônica como descrito no item V.3.1.6.

B) DETERMINAÇÃO DE NITRATO

Após separação do nitrato por troca iônica pipetar uma alíquota conveniente (50 a 500 μg nitrato) da

solução que contém nitrato, adicionar algumas gotas da solução de hidróxido de potássio 12 M até pH 7,0 a 8,5 e evaporar lentamente até secar. Esfriar, adicionar ao resíduo 1 mL de ácido 1-fenol-2,4 -dissulfônico e esperar 10 minutos até que se complete a reação. Se necessário agitar com vareta de vidro. Adicionar água destilada, transferir para balão volumétrico de 50 mL, adicionar 3,5 a 4,0 mL de solução de hidróxido de potássio 12 M e completar o volume com água destilada. Fazer a leitura no espectrofotômetro em 405 nm frente a um branco dos reagentes.

V.3.3.5 Cromatografia de ions

As condições de eluição estão descritas na Tabela V.15.

A) *Curva de Calibração*

A partir da solução estoque, prepararam-se soluções padrões com 1 a 100 μg de NO_3^-/mL . Aliquotas de cada uma dessas soluções foram injetadas no cromatógrafo e o pico característico dos ions nitrato foi registrado, entre 10 e 14 min, dependendo das condições da análise.

Para a quantificação fez-se a medida da altura do pico.

B) *Determinação de Nitrato*

Fazer a dissolução da amostra e a separação do urânio conforme descrito para o método espectrofotométrico. Após a separação do urânio, diluir uma alíquota do eluído de tal forma que a concentração de nitrato esteja entre 0,5 a 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Para a quantificação dos teores de nitrato na amostra, usar o método de adição padrão ou o método de comparação com padrão externo.

Nas análises executadas neste trabalho, fizeram-se geralmente, 4 adições.

V.3.3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Tabela V.28 correspondem a 6 determinações de nitrato obtidas pelo método espectrofotométrico em uma amostra de UO_3 de procedência belga. O desvio padrão relativo desse conjunto de análise é 1,75%, indicando que o método apresenta uma boa reprodutibilidade.

Na Figura V.14 apresenta-se uma curva de calibração para a determinação de nitrato pelo método espectrofotométrico. Pode-se observar que obedece a Lei de Lambert - Beer no intervalo de concentração de 1 a 10 $\mu g NO_3^-/mL$, sendo que a melhor faixa de trabalho corresponde à concentração de 2 a 8 $\mu g/mL$.

O método é relativamente rápido (2 horas, em média), preciso e sensível. Satisfaz, portanto, às exigências de análises de rotina, no controle do teor de nitrato em compostos de urânio.

Na Tabela V.29 apresentam-se os resultados de 8 determinações de nitrato em amostras de UO_4 , obtidos por meio do cromatógrafo de ions. Pode-se observar que a reprodutibilidade do método é excelente, pois o desvio padrão relativo desse conjunto de análise é de 0,25%. Na Tabela V.30 estão os resultados de análises de nitrato em várias amostras de UO_3 e UO_4 , obtidos pelos dois métodos. Pode-se ver que há boa concordância entre eles.

Nas Figuras V.15 e V.16 apresentam-se os cromatogramas obtidos com a injeção dos eluentes das soluções de urânio (dissolução do peróxido de urânio em ácido sulfúrico e ácido perclórico,

TABELA U.28

REPRODUTIBILIDADE DA DETERMINAÇÃO DE NITRATO
EM UO_3 PELO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO, APÓS
A SEPARAÇÃO DO URÂNIO POR TROCA IÔNICA

NO_3^- NA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/mL}$)	NO_3^- NA AMOSTRA (mg/g U)
5,9	8,9
5,7	8,5
5,8	8,6
5,6	8,5
5,7	8,5
5,7	8,5

MÉDIA : $8,58 \pm 0,16$
DESVIO PADRÃO RELATIVO : 1,86%

TABELA U.29

REPRODUTIBILIDADE DA DETERMINAÇÃO DE NITRATO
EM AMOSTRAS DE PERÓXIDO DE URÂNIO POR IC
APÓS A SEPARAÇÃO DO URÂNIO POR TROCA IÔNICA

NO_3^- NA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/mL}$)	NO_3^- NA AMOSTRA ($\mu\text{g/mL}$)
6,70	106,3
6,70	106,3
6,75	107,3
6,70	106,3
6,70	106,3
6,70	106,3
6,70	106,3

MÉDIA: $106,43 \pm 0,35$
DESVIO PADRÃO RELATIVO: 0,33%

TABELA U.30

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA E POR IC DO
DO TEOR DE NITRATO EM COMPOSTOS DE URÂNIO APÓS
SEPARAÇÃO DO URÂNIO EM COLUNA CATIONICA

AMOSTRA Nº	NO ₃ ⁻ /U (mg/g)		
	ESPECTROFOTOMÉTRICO	CROMATOGRAFIA DE ÍONS	
UO ₂	3	2,8	2,9
	4	2,4	2,4
	5	2,6	2,7
	7	2,4	2,8
	8	10,6	10,2
	9	3,7	3,5
UO ₄	7	103,5	106,3
	43	56,2	59,4
	44	38,8	39,7
	46	37,7	40,4
	51	70,8	76,6
	52	72,9	77,4
	57	91,8	97,6

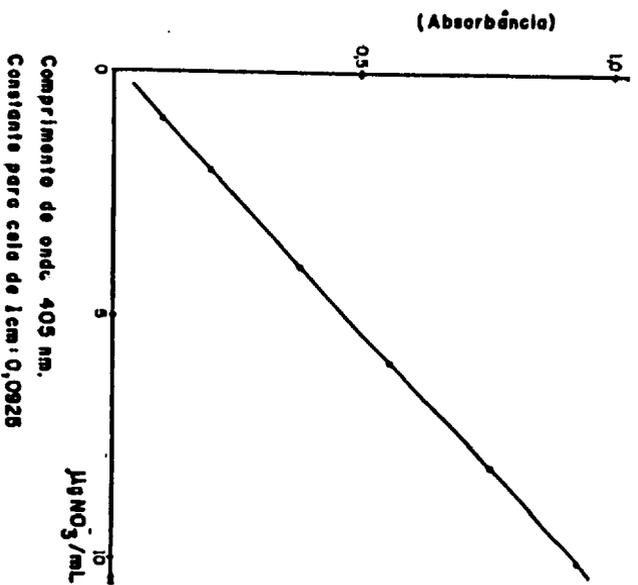


FIGURA V.14

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O NITRATO
(METODO ESPECTROFOTOMÉTRICO)

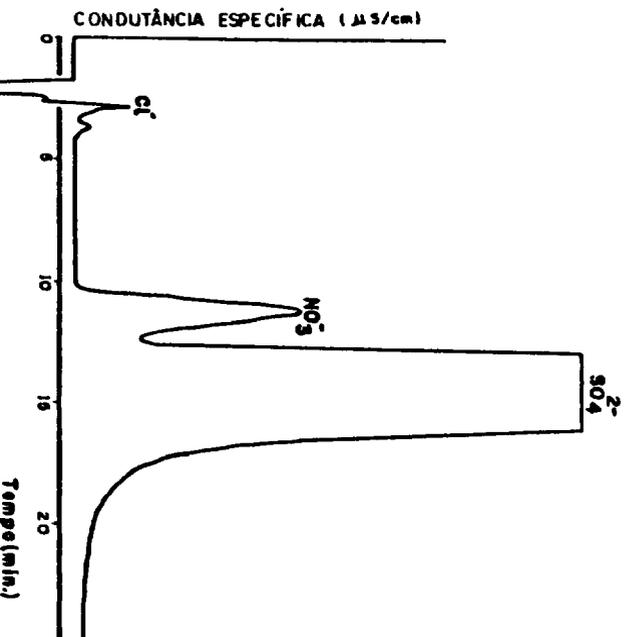


FIGURA V.15

CRONATOGRAMA DO NITRATO EM UMA ANOSTRA DE
PERÓXIDO DE URÂNIO APÓS SEPARAÇÃO
DO URÂNIO (SOLUÇÃO SULFÚRICA) POR TROCA

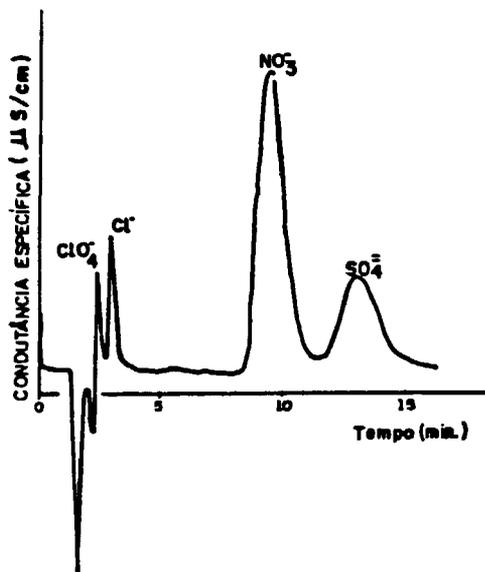


FIGURA U.16

CRONATOGRAMA DO NITRATO EM UMA ANOSTRA DE
PERÓXIDO DE URÂNIO APÓS SEPARAÇÃO
DO URÂNIO (SOLUÇÃO PERCLÓRICA) POR TROCA
IÔNICA

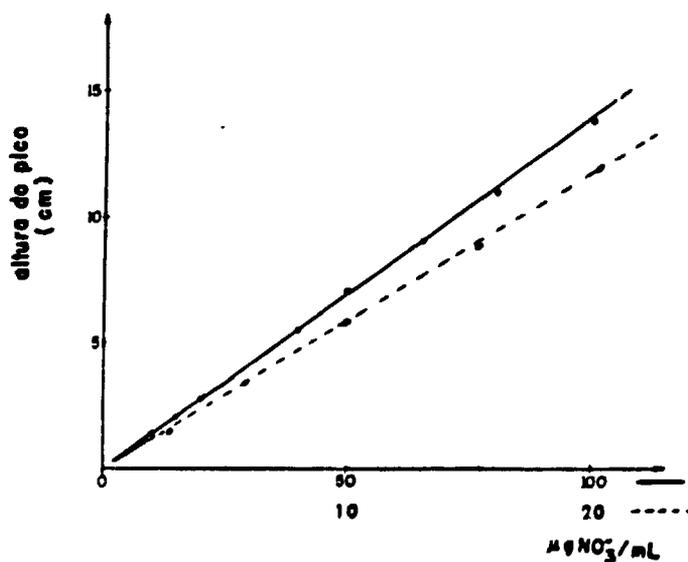


FIGURA U.17

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O NITRATO
(CRONATOGRAFIA DE ÍONS)

CONDIÇÕES : DETECTOR- 10 μs

REGISTRADOR: 500 mV -----

2 v _____

respectivamente) após separação catiônica. Observa-se que a dissolução da amostra em sulfúrico não é conveniente, porque os picos dos íons nitrato e sulfato são próximos e um excesso de sulfato pode interferir na determinação da concentração de nitrato.

O íon perclorato , conforme a Figura V.16, não apresenta interferência no pico do nitrato. O intervalo de calibração examinado com padrões de nitrato de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g/mL}$ (Figura V.17) apresentou linearidade na resposta. O limite de detecção para este método é de 0,3 $\mu\text{g/mL}$, na solução injetada no cromatógrafo.

Considerando-se a separação do urânio, a cromatografia de íons requer o mesmo tempo que o método espectrofotométrico. A sensibilidade e a precisão são ligeiramente melhores e apresentam a vantagem de permitir determinações num intervalo maior de concentração de nitrato.

V.3.3.7 CONCLUSOES

Os dois métodos para a determinação de nitrato são convenientes à finalidade para a qual foram desenvolvidos e estão em uso no Departamento de Engenharia Química do IPEN.

Há uma tendência no sentido de substituir a espectrofotometria pela cromatografia de íons, porque esta técnica apresenta outras vantagens além das mencionadas. Uma delas é a de permitir a análise simultânea do nitrato e de outros ânions e a outra seria evitar a toxicidade do reagente fenol.

VI CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresenta novas alternativas para a determinação das terras raras e, também, a determinação de metais alcalinos, alcalino-terrosos, amônio, e alguns ânions em materiais de interesse nuclear.

A análise de terras raras é possível ao nível de ppm's usando a técnica de cromatografia de ions sem supressão, sendo adequada ao controle de terras raras em seus óxidos e em óxidos mistos de urânio e gadolínio.

O método desenvolvido neste trabalho apresenta a inovação de se poder trabalhar com matriz de urânio, possibilitando uma análise rápida e precisa de gadolínio, mostrando ser um método alternativo adequado e conveniente.

A análise de gadolínio em urânio apresentou bons resultados quanto à eficiência e taxa de recuperação. A taxa de recuperação, feita com padrões sintéticos ou análises por adição de padrão foi em média $100\% \pm 3,8\%$ na faixa de 40 ppm. O método apresenta um desvio padrão relativo menor que 5 %.

O limite prático de determinação do método para os lantanídeos foi de 5 $\mu\text{g/mL}$.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A cromatografia de ions mostrou-se um campo de trabalho bastante abrangente e de excelente aplicabilidade na determinação de espécies iônicas. Outras espécies iônicas serão estudadas como os ânions molibato e o tungstato e os metais háfnio e zircônio.

Pretende-se retomar estes estudos para continuar o desenvolvimento para obtenção de novos materiais suportes trocadores, como resinas de baixa capacidade de troca.

Procurar-se-á fazer um trabalho de adaptação e busca de novos materiais para as colunas cromatográficas, contornando-se as dificuldades de importação. Anima-nos este propósito o fato de já se ter conseguido êxito inicial em separações com alguns suportes por nos preparados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAO, A. *Separação e determinação espectrográfica de terras raras em urânio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1961.(IEA-Pub- 46).
2. ABRAO, A. Pesquisa e aplicação de terras raras no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Simpósio anual: anais do 6º ... realizado em São Paulo, 9-11 nov., 1981, v.1: Química das terras raras*. São Paulo, 1982. p 99. (PUB ACIESP vol.36).
3. ABRAO, A. Spectrophotometric determination of calcium in uranium using Glyoxal Bis-(2-hydroxyanil). *Anal. Chem.*, **37** : 437-9, 1965.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS: Standard specification for nuclear grade sinterable uranium dioxide powder. June 1979 (ASTM C 753-78) In: *1978 Annual book of ASTM standards, part 45: Nuclear Standards*: 406-8.
5. ALMEIDA, J.C. *Determinação de íons fluoreto em águas, por titulação condutométrica com nitrato de lantânio III*. São Paulo, 1986. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo).
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium

- dioxide powders and pellets. May 30, 1980. (ASTM C 696-80). In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear Standards. p.212-57.
7. ANDERSON, W.K. Nuclear Applications of yttrium and the lanthanum. In : SPEDDING, F. H. & DAANE, A. H., eds. *The Rare earths*. New York, N. Y., Wiley, 1961. p. 522-69.
 8. ANDERSON, W.K. Broad aspects of absorber materials selection for reactor control. *Nucl. Sci. Eng.*, 4:357-72, 1958.
 9. ATALLA, L.T. *Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica e de determinação de elementos de terras raras em óxido de ítrio*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977 (IEA-DT-012).
 10. BAILEY, W. E.; CROWTHER, R. L. Gadolinia fuel performance in BWRs. In: Cokinos, D. *Advances in the use and calculation of gadolinium in LWR cores*. s.n.t. p-552-3.
 11. BANERJEE, S.; STEIMERS, J.R. Indirect ion chromatography with radioactive eluents. *Anal. Chem.* 57: 1476-7, 1985.
 12. BANKS, C.V. Analytical Chemistry of the rare earths. In: SPEDDING, K.H. DAANE, A.H., *The Rare Earths*. New York, N.Y., Wiley, 1961, p. 570-93.
 13. BANKS, C.V.; KLINGMAN, D.W. Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. *Anal. Chim. Acta* 15: 356-63, 1956.
 14. BERTIN, E.P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. New York, N.Y., Plenum, 1970.

15. BIETO, A.M. Obtenção de concentrado de urânio a partir de efluentes não convencionais. In: JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR. *Capacitación en analisis de minerales y concentrados de urânio: curso inter-regional de... realizado em Madrid, 10 mayo-18 junio, 1982*. Madrid, s.d.
16. BOHM, W.; KIEHLMANN, H-D; NEUFERT, A.; PEEHS, M. Gd₂O₃ up to 9 weight percent, an established burnable poison for advanced fuel management in pressurized water reactors. *Kerntechnik*, 50(4):234-40, 1987.
17. BOLTON, A.; HWANG, J.; VOET, A.V. The determination of scandium, yttrium, and selected rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectroch. Acta, part B*, 38(1/2):165-74, 1983.
18. BOLTZ, D.F. Recent development in methods for the determination of anions. *CRC - Crit. Rev. Anal. Chem.*, 3: 147-99, 1973.
19. BRADFELD, E.G.; COOKE, D.T. Determination of inorganic anions in water extracts of plants and soil by ion chromatography. *Analyst*, 110 :1409-10, 1985.
20. BRADLEY, D.C. & THORNTON, P. Zirconium and hafnium. In: Clark, R.J.H. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. (Oxford Pergamon, 1975. p. 429-90. (Pergamon text in inorganic chemistry, 19).
21. BRANDAO F^o, D. *Obtenção de hexafluoreto de urânio por oxidação catalítica de tetrafluoreto de urânio*. São Paulo, IPEN/CNEN-SP, 1984 . (diss. mestrado)
22. BROEKAERT, J.A.C. & HORMANN, P.K. Separation

- of yttrium and rare earth elements from geological materials. *Anal. Chim. Acta*, 124:421-5, 1981.
23. BROEKAERT, J.A.C.; LEIS, F.; LAQUA, K. Application of an inductively coupled plasma to the emission spectroscopic determination of rare earths in mineralogic samples. *Spectrochim. Acta, Part. b*, 34: 73- 84, 1979
24. BUECHELE, R.C. & REUTTER, D.J. Determination of ethylenediamine in aqueous solution by ion chromatography. *Analy. Chem.*, 54:2114-5, 1982.
25. BYNUM, M.A.; TYREE, S.Y. Jr; WEISER, W.E. Effects of major ions on the determination of trace ions by ion chromatography. *Analy. Chem.*, 53: 1935-6, 1981.
26. CAIRES, A.C.F. *Estudo para a determinação de samário, európio, térbio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite.* São Paulo, IPEN - CNEN-SP 1985. (Diss. Mestrado)
27. CARVALHO, F.M.S & ABRAO, A. Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. *Eletroquímica e eletroanalítica: anais do 4º simpósio brasileiro de ... realizado em São Carlos, 15-18 abril, 1984* p. 203-8. (INIS-Br-175)
28. CASSIDY, R.M. & ELCHUCK, S. Application of high performance liquid chromatography to the analysis of nuclear materials. *J. Liquid Chromatogr.*, 4(3): 379-98, 1981.
29. CASSIDY, R.M.; ELCHUCK, S. Dinamically coated columns for the separation of metal ions and anions by ion chromatography. *Anal. Chem.*, 54: 1558-63, 1982.

30. CAZOTTI, R.I. *Separação de terras raras em urânio e pré-concentração por cromatografia em alumina. Determinação fluorimétrica em solução e em matriz de Y_2O_3 e YVO_4* . São Paulo, 1973. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
31. CAZOTTI, R.I. & ABRAO, A. *Direct spectrofluorimetric determination of cerium and other rare earth in thorium solution*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-294).
32. CHANG, C.A. & FONG, K.L. *Substitution-inert metal complex mobile phase in non-suppressed anion chromatography*. *J. Chromatogr.*, 312: 99-107, 1984.
33. CIOLLA, R. *Fundamento da cromatografia a gás*. 2^o edição. Ed. Edgar Blucher, 1985.
34. COCHRANE, R.A. & HILLMAN, D.E. *Analysis of anions by ion chromatography using ultraviolet detection*. *J. Chromatogr.* 241:392-4, 1982.
35. COLARUOTOLO, J.F. & EDDY, R.S. *Determination of chlorine, bromine, phosphorus and sulfur in organic molecules by ion chromatography*. *Anal. Chem.* 49: 884-5, 1977.
36. CROCK, J.G. & LICHTER, F.E. *Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/ atomic emission spectrometry*. *Anal. Chem.*, 54: 1329-32, 1982.
37. DANTAS, J.M. & ABRAO, A. *Determinação de amônia em compostos de urânio por micro difusão*. In: *anais do 16^o Congresso Latino Americano de Química ...realizado no Rio de Janeiro, 14-20 de outubro, 1984*. s.n.t.

38. DELANEY, M.F. Systematic errors in manual area measurement of skewed chromatographic peaks. *Analyst*, 107: 806-10, 1982.
39. DEMING, S.N. & TUROFF, M L. Optimization of reverse phase liquid chromatographic separation of weak organic acids. *Anal. Chem.* 50: 546-8, 1978.
40. DOMAZETIS, G. Determination of anions by non-suppressed ion chromatography using an amine column. *Chromatographia*, 18:383-6, 1984.
41. DUFFIELD, J. & GILMORE, G.R. An optimum method for the determination of rare earth elements by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*; 48:135-45, 1979.
42. DULSKI, T.R. Determination of acid concentrations in specialty alloys pickling baths by ion chromatography. *Anal. Chem.* 51 :1439-43, 1979.
43. EID, M.A.; ELBEHERY, K.M.; FAKHRY, A.A.; ANANY, F.A. Spectrographic determination of rare earth elements using a wall-stabilized plasma arc. *Spectrochim. Acta, Part. B*, 38:495-502, 1983.
44. EGUILUZ, J. C. P.; BELLOD, R. P.; CELLINI, R. F. *Determinación de fosforo en minerales de uranio y soluciones procedentes de su beneficio.* Madrid, Espana, Junta de Energia Nuclear , 1981. (JEN-147).
45. ELCHUK, S. & CASSID, R.M. Separation of lanthanides in high-efficiency bonded phases and conventional ion exchange-resins. *Anal. Chem.*, 51:1434-8, 1979.
46. ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. *Analytical chemistry of zirconium and hafnium.* London, Ann Arbor, 1989, p.78-199.

47. ELLIS, W.G. & BROWN, E.A. Direct flame photometric method for the determination of microquantities of alkali metals in concentrated solution of uranyl nitrate. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. Analytical chemistry in nuclear reactor technology: 2nd conference on... held in Gatlinburg, Tennessee. Sept 29-, Oct. 1, 1958.pt.I. Oak Ridge, Tenn., 1959. p. 205-12 (TID-7568)
48. EVANS, K.L. & MOORE, C.B. Combustion - ion chromatographic determination of chloride silicate rocks. *Anal. Chem.*, 52: 1908-12, 1980.
49. EVANS, K.L.; TARTES, J.G.; MOORE, C.B. Pyrohydrolytic -ion chromatographic determination of fluorine, chlorine and sulfur in geological samples. *Anal. Chem.* 53: 925- 9, 1981 .
50. FASSEL, V.A. Analytical spectroscopy of the rare earth elements .In: SPEDDING, F.H.& DAANE, A.H. eds. *The rare earths*. New York, N.Y., Wiley, 1961, p. 594-613.
51. FERREIRA, J.B.C.; CARVALHO, F.M.S., ABRAO, A. *Separação de urânio e outros metais em ácido fosfórico comercial por troca iônica e determinação voltamétrica do urânio*. São Paulo, IPEN/CNEN, 1985. (IPEN-Pub- 88).
52. FIGUEIREDO, A.M.G.; PINTE, G; MAY, S. Détermination de la teneur des éléments dysprosium, europium, gadolinium, praséodyme, samarium et lanthane dans la roche étalon (granite GS-N) por activation neutronique. *Analisis*, 15:179-82, 1987.
53. FRIEDMAN, R.; LORDELLO, A.R.; ABRAO, A. *Determinação de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras pelas técnicas de espectrografia óptica*

- de emissão*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (IEA-Pub-505).
54. FRITZ, J.S.; GJERDERE, D.T.; BECKER, R. M. Cation chromatography with a conductivity detector. *Anal. Chem.*, 52: 1519-22, 1980.
55. FRITZ, J.S. & STORY, J.N. Selectivity behavior of low capacity, partially sulfonated, macroporous resins beads. *J. Chromatogr.*, 90: 267-74, 1974.
56. GAO, X. & ZANG, M. Polarographic adsorptive complex wave of light rare earths with o-cresolphthaloxon. *Anal. Chem.*, 56:1912- 6, 1984.
57. GIRARD, J.E. Ion Chromatography with coulometric detection for the determination of inorganic ions. *Anal. Chem.*, 51(7): 836-9, 1979.
58. GJERDE, D.T.; FRITZ, J. S.; SCHMUCKLER, G. Anion chromatography with low-conductivity eluents. *J. Chromatogr.* 186: 509-19, 1979.
59. GJERDE, D.T.; SCHMUCKLER, G.; FRITZ, J.S. Anion Chromatography with low-conductivity eluents II. *J. Chromatogr.* 187: 35-45, 1980.
60. GOMES, R.P.; BRITO, J. *Análise Espectrográfica quantitativa de Li, Na e Ca em urânio e seus compostos. Aplicando a técnica de destilação com carreador*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978.(Pub-IEA-497).
61. GOMES, R.P.; LORDELLO, A.R., ABRAO, A. *Estudo da*

eficiência de AgCl, In₂O₃, Ga₂O₃, NaF, LiF, e SrF₂ como carreadores espectrográficos na análise quantitativa de dezoito elementos micro constituintes em urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (Pub-IEA - 467) .

62. HADDAD, P.R. & HECKEMBEG, A.L.; Determination of inorganic anions by high-performance liquid chromatography. *J.Chromatogr.*, **300**: 357-394, 1984.
63. HALL, L.C., FLANIGAN, D.A. Polarography of lanthanum III, praseodymium III and ytterbium III in anhydrous ethylenediamine. *Anal. Chem.* **35**: 2108-12, 1963.
64. HAN, K.; KOCK, W.F. Determination of sulfide at the parts per billion level by ion chromatography with electrochemical detection. *Anal. Chem.*, **59**: 1016-20, 1987.
65. HANSEN, L.D.; RICHTER, B.E.; ROLLINS., D.K.; LAMB, J.D.; EATOUGH, D.J. Determination of arsenic and sulfur species in environmental samples by ion chromatography. *Anal. Chem.*, **51**: 633-7, 1979.
66. HECKENBERG, A.L.; HADDAD, P.R. Determination of inorganic anions at parts per billion levels using single-column ion chromatography without sample pre concentration. *J.Chromatogr.*, **299**: 301-305, 1984.
67. HESPANHOL, E.C.B.; PIRES, M.A.F.; ATALLA, L.T. *Determinação de magnésio e cálcio em alumina de grau nuclear por cromatografia de ions. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1987. (IPEN- Pub-115).*

68. HILL, C.J. & LASH, R.P. Ion chromatographic determination of boron as tetrafluoroborate. *Anal. Chem.* 52: 24-7, 1980.
69. HINGLE, D.N.; KIRKBRIGHT, G.F.; WESTS, T.S. The atomic-emission spectroscopy of the rare earth elements in a separated nitrous oxide - acetylene flame. *Analyst*, 94: 864-70, 1969.
70. HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN, K.B. Recovery of uranium from wet process phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 11(1): 122-8, 1972.
71. HWANG, J.- M.; SHIH, J.- S.; SHIH, J - S ; WU, S - C. Determination of rare earths in monazite sand and rare earth impurities in high-purity rare earth oxide by high-performance liquid chromatography. *Analyst*, 106: 869-74, 1981.
72. JENKE, D. R. Anion peak migration in ion chromatography. *Anal. Chem.*, 53: 1535-6, 1981.
73. JENKE, D.R. & PAGENKOPF, G.K. Behavior of cations in nonsuppressed anion chromatography. *Anal. Chem.*, 55:1168-9, 1983.
74. JENKE, D.R. & PAGENKOPF, G.K. Modeling of analyte response to changing eluent composition in suppressed ion chromatography. *J. Chromatogr.*, 269: 202-7, 1983.
75. JENKE, D.R. & PAGENKOPF, G.K. Models for prediction of retention in nonsuppressed ion chromatography. *Anal. Chem.*, 56: 88-91, 1984.

76. JENKE, D.R. & PANGENKOPF, G.K. Temperature fluctuation in nonsuppressed ion chromatography. *Anal. Chem.*, **54**: 2603-4, 1982.
77. JENKE, D.R. & PANGENKOPF, G.K. Optimization of anion separation by nonsuppressed ion chromatography. *Anal. Chem.*, **56**: 85-8, 1984.
78. JESUS, G.S. *Separação, concentração e determinação de metais em urânio por cromatografia de extração. Estudo do sistema Alumina - tri - n - octilamina-ácido clorídrico e cloreto de urânio.* São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo). (INIS-mf-1788).
79. JOHNSON, E.L. & STEVENSON, R. *Basic liquid chromatography.* Palo alto, Ca., Varian, 1978.
80. JUNGK, S.H. Separation and determination of rare earth elements and other fission products after thin layer chromatographic enrichment in nuclear fuels after short decay time. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **300**: 15-7, 1980.
81. JUPILLE, T.H.; BURGE, D.; TOGAMI, D. High-speed analysis for acid - rain anions by single-column ion chromatography (SCIC) . *Chromatographia* **16**: 312-8, 1982.
82. JUPILLE, T.H.; TOGAMI, D.W., BURGE, D. E. Single column ion chromatography aids rapid analysis. *Ind. Res. Develop.*, **25**: 151-8, 1983.

83. KANTIPULY, G.J. & WESTLAND, A.D. Review of Methods for the determination of lanthanides in geological samples. *Talanta*, 35 : 1-13, 1988.
84. KOCH, W.F.; STOLZ, J.W.; Analysis of chloride-doped cadmium sulfide by ion chromatography. *Anal. Chem.*, 54:340-2, 1982.
85. KOCH, W.F. Sample preparation in Ion-chromatography. *J. Research National Bureau of Standards*, 84: 241-5, 1979.
86. KORKISH, J. Modern methods for the separation of rare metals ions. Oxford, Pergamon Press, 1983.
87. KUADA, T.A. Determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raio X. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1984 (Dissertação de Mestrado)
88. KUBOTA, M. Separation of rare earths by ion-exchange method. Determination of impurities in high-purity rare earths oxides. *J. Radioanal. Chem.*, 23:73-82, 1984.
89. LASH, R.P. & HILL, C.J. Ion chromatographic determination of dibutylphosphoric acid in nuclear fuel reprocessing streams. *J. Liquid Chromatography*, 2: 417-27, 1979.
90. LASH, R.P. & HILL, C.J. Evaluation of ion chromatography for determination of selected ion in geothermal well water. *Anal. Chim. Acta*, 108: 405-9, 1979.

91. LAUB, R.J. & PURNELL, J.H. Optimization of gas chromatographic analysis of complex mixture of unknown composition. *Anal. Chem.*, 48: 1720-24, 1976.
92. LAUB, R.J. & PURNELL, J.H. Criteria for the use of mixed solvents in gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 112: 71-79, 1975.
93. LEGRAND, M.; ANGELIS, M.; DELMAS, R.J. Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice. *Anal. Chim. Acta*, 156: 181-92, 1984.
94. LORDELLO, A.R. *Determinação Espectroquímica dos elementos lantanídios em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumínio-ácido fluorídrico*. São Paulo, 1972. (Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
95. MASUDA, A.; NAKAMURA, N.; TANAKA, T. Fine structures of mutually normalized rare earth patterns of chondrites. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, 37: 239-48, 1973.
96. MAZZUCOTELLI, A. DADONE, A.; FRACHE, R.; BAFFI, F. Determination of trace amounts of lanthanides in rocks and minerals by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 349: 137-42, 1985.
97. McCrory-Joy, C. Single-column ion chromatography of weak inorganic-acids for materials and process characterization. *Anal. Chim. Acta*, 181:

277-82, 1986.

98. MELONI, S.; ODDONE, M.; CECCHI, A.; POLI, G. Destructive neutron activation analysis of rare earths in geological samples: a comparison between two methods. *J. Radioanal. Chem.*, 71 : 429-46, 1982.
99. MODENESI, C.R.; ABRÃO, A. Determinação de Dy, Ho, Er Tm e Yd em óxidos de ítrio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite. In: *ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: 23º Congresso Brasileiro de ... realizado em Blumenau, 10-15 de outubro, 1982. s.n.t.*
100. MOELLER, T. *The chemistry of lanthanides.* New York, Reinhold, 1963.
101. MOSKO, J.A. Automated determination of inorganic anions in water by ion chromatography. *Anal. Chem.*, 56: 629-33, 1984.
102. MUBARAK, A.; HOWALD, R.A.; WOODRIFF, R. Elimination of chloride interferences with mercuric ions in the determination of nitrates by the phenoldissulfonic acid method. *Anal. Chem.*, 49:857-80, 1977.
103. NI-CHUNG, R. & WU-MIN, C. The determination of trace rare earth elements in high - purity yttrium oxide by inductively coupled plasma - atomic emission Spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, 38: 175-182, 1983.
104. NICKLESS, G. Trace metal determination by

- chromatography. *J. Chromatogr.*, 313: 129-59, 1985.
105. NOBRE, J.S.M. *Separação e concentração de urânio por cromatografia : sistema U (VI) - H₃PO₄*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1981, (Dissertação de Mestrado).
106. NORDMEYER, F. R.; HANSEN, L. D.; EATOUGH, D. J.; ROLLINS, D.K.; LAMB, J.D. Determination of alkaline earth and divalent transition metal cations by ion chromatography with sulfate-suppressed barium and lead eluents. *Anal. Chem.*; 52:852-6, 1980.
107. OHWEILER, O. A. *Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica*. Brasília, D.F., Ed. Univ. Brasília, 1968, V 4.
108. OIWA, I.T. High - purity rare earth: Their production and application. *Chem. Econ. Eng. Rev.* 2(26): 29-33, 1970.
109. OKADA, T. & KUWAMOTO, T. Formation mechanism of dip peaks in nonsuppressed ion chromatography. *Anal. Chem.* 56: 2073-76, 1984.
110. OKADA, T. & KUWAMOTO, T. Nonsuppressor ion chromatography of inorganic and organic anions with potassium hydroxide as eluent. *Anal. Chem.*, 55: 1001-4, 1983.
111. OOGHE, W.; VERBEEK, F. Atomic absorption spectrometry of the lanthanides in minerals and ores. *Anal. Chim. Acta*, 73: 87-95, 1974.
112. PIRES, M.A.F. & ABRAO, A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons. In: *Assoc. Bras. Quim., Química: 23º Congresso Brasileiro de... realizado em Blumenau, 10-15 outubro, 1982*

113. PIRES, M.A.F. & ABRAO, A. Uso de eletrodos seletivos no controle de materiais nucleares. In. UNIVERSIDADE FERERAL DE SAO CARLOS. *Eletroquímica eletroanalítica: anais do 4º simpósio brasileiro de...* realizado em São Carlos , 15-18 de abril ,1984. São Carlos, 1984. p337-42. (INIS-BR-175).
114. PIRES, M.A.F. & ABRAO, A. Determinação de contaminantes em ácido bórico usado como moderador de nêutrons, por cromatografia de ions e eletrodo seletivo. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, jul.1988.(Pub-Ipen-163).
115. PIRES, M.A.F. ; ATALLA, L.T.; ABRAO, A. Aplicação da cromatografia de ions para a determinação de ânions em ácido fosfórico industrial. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, jul. 1988 (Pub-IPEN-164).
116. PIRES, M.A.F.; ATALLA, L.T.; ABRAO, A. Determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos em compostos de urânio por cromatografia de ions. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUIMICA. *Química : anais do 26º Congresso Brasileiro de...* realizado em Fortaleza, 7 - 11 outubro, 1985. s.n.t.
117. PIRES, M.A.F.; BRANDAO, D.F.; ABRAO, A. *Separation of halogens from uranium compounds and their determination by ion chromatography.* São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, jul. 1985 (Pub-IPEN-109)
118. POWELL, J.E. Separation chemistry. In: GSCHNEIDER JR., K.A. & EYRING, L., eds. *Non metallic compounds-I.* Amsterdam, Elsevier, 1979. (Handbook on physics and chemistry of rare earths, v.3).

119. PRIPIL, R. Present state of complexometry - IV. Determination of rare earths. *Talanta*, 14:619- 27, 1967.
120. QUEIROZ, C.A.S. ; SOOD, S.P.; ABRÃO, A. A separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Simpósio Anual da ACIESP. Anais do 60 realizado em São Paulo 1982, 9-11 novembro, p. 200-24.
121. REINO, L.C.P. & LORDELLO, A.R. Determinação dos elementos lantanídicos em concentrados de terras raras por espectrometria de emissão com fonte de plasma. 1988. (a ser publicada na série Publicação-IPEN.
122. RIELLA, H.G.; MENEZES, R.; SOUZA, J.A.; NOGUEIRA, R.A. Fabricação de pastilhas (U,Gd) O₂ .In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. Energia Nuclear: anais do 20 Congresso Geral de ... realizado no Rio de Janeiro , 24 - 29 abril, 1988. Rio de Janeiro, 1988. v.1, p.349-55
123. RODDEN, C.J. Analytical chemistry of Manhattan Project. New York, McGraw-Hill, 1950. Cap 22, p. 495. (National nuclear energy series. Manhattan Project Technical Section, Division 8- vol.1)
124. ROCKLIN, R.D. & JOHNSON, E.L. Determination of cyanide, sulfide, iodide and bromide by ion chromatography with electrochemical detection. *Anal. Chem.*, 55: 4-7, 1983.
125. ROWLANDS, D.L.G. Observations on the separation factors of rare earths with various ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 29: 808-14, 1967.
126. RYABCHCKOV, D.I. & RYABUKHIN, U.A. The present state

- of the analytical chemistry of rare earth elements, scandium and yttrium. In: VINOGRADOV, A.P; RYABCHIKOV, D. I. eds. Detection and analysis of rare elements. Jerusalem . Israel Program, 1962. p.135-92.
127. SABATO, S.F.; LORDELLO, A.R. Determinação fotométrica de Na, K, Li em compostos de urânio. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Química: anais do 250 Congresso Brasileiro de ... realizado no Rio de Janeiro, 1984, s.n.t.
128. SAIKI, M. & LELLIS, L.O. Aplicação do método de análise por ativação à determinação de impurezas em óxidos de terras raras produzidos no IPEN-CNEN/SP. In: SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA. Reunião Anual, 40ª realizada em São Paulo 10-16 julho de 1988, s.n.t.
129. SCHMUCKLER, G. Recent developments in ion chromatography. *J. Chromatogr.*, 313: 47:57, 1984.
130. SEQUEIRA, F.M.C.; ABRAO, A. Determinação de urânio em materiais fosfatados por polarografia de gota pendente. In: Eletroquímica e Eletroanalítica, Anais do 30 Simpósio Brasileiro de... , realizado em São Carlos, 4 a 7 abril 1982, São Carlos, S. P., 1982. p. 251-9.
131. SEVENICH, G.J & FRITZ, J.S. Effect of complexing agents on the chromatographic separation of polyvalent cations. *J. Chromatog.* 347: 147-154, 1985.
132. SEVENICH, G.J & FRITZ, J.S. Addition of complexing agents in ion chromatography for separation of polyvalent metal ions. *Anal. Chem.*, 55:12-16, 1983.

133. SHMANENKOVA, G.I. Analytical monitoring methods in rare earth production (review) *The J. Ind. Labor.* 47(9):891-903, 1981.
134. SHPIGUN, O.A. & ZOLOTOV, Y.A. Ion chromatography- fast and selective method for ion determination (review). *Ind. Lab.*, 48:833-45, 1982.
135. SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. *Stability constants of metal ion complexes.* London. Chemical Society, 1971. (Special publication ,25)
136. SMALL, H. ; MILLER Jr, T.E. Indirect photometric chromatography. *Anal. Chem.*, 54: 462-469, 1982.
137. SMALL, H.; STEVENS, T.V.; BAUMAN, W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal. Chem.*, 47,1801-9, 1975.
138. SMITH, R.E. Determination of chloride in sodium hydroxide and in sulfuric acids by ion chromatography. *Anal. Chem.*, 55:1427-9 , 1983.
139. SNELL, F.D.; SNELL, C.T. *Colorimetric methods of analysis, including some turbidimetric and nephelometric methods.* v.2, Inorganic. New York , Van Nostrand, 1950.
140. SPIGUN, O.A. ; CHOPOROVA, O.D.; ZOLOTOV, YU.A. Ion chromatographic determination of alkaline earth metals and some heavy metals. *Anal. Chim. Acta.* 172: 341-346, 1985.
141. Standard methods for analysis of sintered gadolinium oxide- uranium dioxide pellets. *ASTM C 968-81*, p 633-5.
142. STEVENS, T.S.; DAVIS, J.C.; SMALL, H. Hollow fiber ion exchange suppressor for ion chromatography.

Anal. Chem., 53: 1488-92, 1981.

143. STEVENS, T.S. & TURKELSON, V.T. Determination of anions in boiler blow - down water with ion chromatography. *Anal. Chem.* 49: 1176-8, 1977.
144. STORY, J.N. & FRITZ, J.S. Forced-flow chromatography of the lanthanides with continuous in - stream detection. *Talanta*, 21: 892-4, 1974.
145. SUSANO, C.D.; WHITE, J.C.; LEE, JR, J.E. Apparatus for the pyrohydrolytic determination of fluoride and other halides. *Anal. Chem.*, 27: 453-4, 1955.
146. SUZUKI, K.; ARUGA, H.; SHIRAI, T. Determination of multivalent cations by ion chromatography with ion selective electrode detection. *Anal. Chem.*, 55: 2011-3, 1983.
147. SYNOVEC, R.E. & YEUNG, E.S. Quantitative analysis without analyte identification by refractive index detection. *Anal. Chem.*, 55: 1599-603, 1983.
148. TAO, Z. Concentration of yttrium subgroup impurities in high - purity yttrium oxide by TBP -NH₄SCN extraction chromatography. *Talanta*: 30, 864-866, 1983.
149. THOMERSON, D.R. & PRICE, W. Observation on the atomic absorption behaviour of some of the rare earth elements. *Anal. Chim. Acta.*, 72: 188-93, 1974.
150. TIELROOY, J.A. ; KRAAK, J.C.; MAESSEN, F.J.M.J. High-performance liquid chromatography with post column reaction. Detection for the determination of rare earth elements in phosphoric acid produced for the manufacture of phosphate fertilizers. *Anal. Chim.*

Acta., 176: 161-174, 1985.

151. UMEDA, K. & ABRAO, 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. (Pub- IEA- 395).
152. VAN OS, M.S; SLANINA, J. Linear calibration in ion chromatography by calculating total amounts of sample from measured conductivity data. *Anal. Chim. Acta*, 156: 169-80, 1984.
153. VASCONCELOS, M.B.A.; ATALLA, L.T.; FIGUEIREDO, A.M.C; MARQUES, L.S.; REQUEIJO, C.M.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. Some aspects of the problem of activation analysis of the lanthanide. In: ACADEMIA DE CIENCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Simpósio Anual da ACIESP, 10^o*, realizado em São Carlos, 30 out. a 1 nov., 1985, vol 1: Química dos lantanídios e actinídios, 1986, p. 1-19.
154. VASCONCELOS, M.B.A. & LIMA, F.W. Activation analysis of alkaline rocks. A comparison between destructive and non-destructive methods. *J. Radioanal. Chem.* 44: 55-81, 1978.
155. VICKERY, R.C. *Analytical chemistry of the rare earths.* vol. 3. Oxford, Pergamon, 1961.
156. WANG, C.Y.; BUNDAY, S.D.; TARTAR, J.G. Ion chromatographic determination of fluorine, chlorine, bromine and iodine with sequential electrochemical and conductometric detection. *Anal. Chem.* 55: 1617-9, 1963.
157. WANG, C.Y. & TARTER, J.C. Determination of halogens in organic compounds by ion chromatography after

- sodium fusion. *Anal. Chem.*, 55: 1775-1778, 1983.
158. WEISS, J. *Handbook of Ion Chromatography*. Dionex. Corporation, Sunnyvale, Ca., June, 1986.
159. WERBER, R.R. *Hidrocarbonetos no ambiente marinho. Aspectos analíticos e ambientais*. São Paulo, 1981. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo)
160. WETZEL, R. A.; ANDERSON, H. S.; CROOK, G. D. Determination of trace level ions by ion chromatography with concentrator columns. *Anal. Chem.*, 51: 1532-5, 1979.
161. WETZEL, R.A.; POHL, C.A.; RIVIELLO, J.M. Ion chromatography in inorganic chromatographic analysis. In: MACDONALD, J. C. *Inorganic chromatographic analysis*. New York, John-Wiley, 1985, cap.9, p. 355-414.
162. WILLIAMS, R.J. Determination of inorganic anions of ion chromatography with ultraviolet absorbance detection. *Anal. Chem.*, 55: 851-4, 1983.
163. WILLIAMS, W.J. *Handbook of anions determination*. London, Butterworths, 1979.
164. WIBERLEY, J. Zn^{2+} - nitric acid eluent for the ion chromatographic separation of alkaline earth metals. *Anal. Chem.*, 53: 2137-2138, 1981.
165. WIRKNER, F.M. *Determinação do conteúdo total de nitrato em soluções de tório por meio de eletrodo seletivo. Aplicação na Unidade Piloto de Purificação do tório*. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).

166. WYTTEBACH, A.; BAJO, S. ; TOBLER, L. Group separation of rare earth elements by liquid- liquid extraction for the neutron activation analysis of silicate rocks. *J. Radioanal. Chem.*, 78: 283-94, 1983.
167. YAMAMOTO, M. ; YAMAMOTO, H. YAKAMOTO, Y. Simultaneous determination of inorganic anions and cations by ion chromatography with EDTA as eluent. *Anal. Chem.*, 56: 832-4, 1984.
168. YOSHIDA, K.& HARAGUCHI, H. Determination of rare earth elements by liquid chromatography / inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 56: 2580-5, 1984.
169. ZHANG, M. GAO, X. Polarographic adsorptive complex wave of rare earths with thymolphthalexon. *Anal. Chem.* 56: 1917-9, 1984.
170. Zinner, L.B. Produção e aplicação das terras raras - um campo pouco explorado no Brasil. In: ACADEMIA DE CIENCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Simpósio anual: anais do 6º* realizado em São Paulo, 9-11 novembro 1981, v.1: Química das terras raras. São Paulo, 1982, p 110-39 (*Pub ACIESP 36*).

ERRATA

Pag.	Onde se lê	Leia-se
Abstract. § último. linha 5	restrition	restriction
Índice de Figuras. Figura 111-26	da	das
abreviações. 2ª pag. linha 2	S(Siemens)mho/cm	S(Siemens)-uni- dade de condutân- cia
151, § 2. linha 3	R=3	R>0.5
152, § último. linha 4	100ug	100ug/ml.
155, § 1º. linha 3	detetor	detector
155, § 3º. linha 3	espectrometria por plasma	espectrometria de emissão por plasma
201, § 2º. linha 5	pela	pela Tabela V.18
Introdução, § 1, linha 6	reproduzibilidade	exatidão
54. §3. linha 2	35mm	3,5mm
101. § 2. linha 6	para de cada	para cada
165,	vazão 9,2ml/min vazão 3,8ml/min	3,5ml/min 2,7ml/min

Serviço de Apoio Didático
Coordenadora
de Atividades Culturais
