

ESTUDO DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO HOMOGÊNEA

Efraim Lázaro Reis^{1*}, Patrício Peralta Zamora², José Walter Martins^{3†}

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36.570-900, Viçosa, MG

²Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 81.531-990, Curitiba, PR

³Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13.081-970, Campinas SP

* E-mail: efraimreis@gmail.com;

† In memoriam

Recebido em: 05/08/2020

Aceito em: 22/12/2020

DOI: 10.17058/tecnolog.v25i1.15551

RESUMO:

Usando tenoiltrifluoroacetona (HTTA) e o sistema ternário homogêneo de solventes composto por água, etanol e metilisobutilcetona (MIBC), foram estudadas as extrações líquido-líquido homogêneas de Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy. Quando trietanolamina (TEA) foi usada para ajustar o pH do sistema ternário homogêneo (pH_{FU}), as curvas de extrações para Eu, La e Pr se posicionaram quase na vertical. As extrações líquido-líquido homogêneas foram realizadas com uma mistura comercial de terras raras. Quando o processo de extração foi realizado em pH_{FU} inferior a 2,5, algumas terras raras foram significativamente enriquecidas.

Palavras-chave: Terras raras. Extração líquido-líquido homogênea. Tenoiltrifluoroacetona.

1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico e industrial dos últimos anos promoveu um aumento significativo na demanda de elementos da família de terras raras. Seus principais usos envolvem vários campos de interesse tecnológico, como: indústria de vidro e cerâmica, metalurgia, química nuclear, medicina,

eletrônica etc. [1]. Em vista dessa necessidade, muitos esforços foram dedicados ao desenvolvimento de procedimentos de separação eficientes e economicamente viáveis [2-7].

Esses estudos permitiram o estabelecimento de procedimentos que empregam agentes de extração clássica, como o tributilfosfato, e alternativas relativamente novas, como as aminas de alto peso molecular. No entanto, a separação desses

elementos continua sendo um problema clássico da química de separação, principalmente devido à estreita semelhança das propriedades químicas exibidas por essas espécies. Essa semelhança dificulta muito o processo de separação e geralmente dificulta o uso de sistemas clássicos de separação [8-11].

Metodologias de separação baseadas em técnicas de precipitação cristalização fracionada fornecem resultados satisfatórios no fracionamento de terras raras leves e pesadas [12]. No entanto, a necessidade de múltiplos estágios de precipitação, dissolução e cristalização tornam os procedimentos demorados, tediosos, com pouca reprodutibilidade e baixa eficiência [13].

As metodologias de troca iônica oferecem geralmente alta eficiência na separação de terras raras [12]; no entanto, a necessidade de altos investimentos em equipamentos e resinas, a necessidade de rigoroso controle operacional, o alto gasto de eluentes e as características descontínuas do processo; são fatores que tornam essas técnicas inconvenientes para aplicação em escala industrial.

Como as técnicas de extração líquido-líquido usadas preferencialmente em metodologias de separação em larga escala, exibem o maior rendimento em termos de tempo e espaço do equipamento, constituem uma das alternativas mais viáveis para a separação de terras raras. Estudos envolvendo solventes fosforados e sistemas de extração empregando vários agentes

complexantes são clássicos [14]. No entanto, esses processos de separação são ineficientes para a separação individual das terras raras contidas em uma mistura. As técnicas de separação por solventes são úteis apenas para promover o fracionamento das terras raras. A obtenção de produtos de alta pureza deve envolver, necessariamente, o uso de sistemas de extração de múltiplos estágios.

Tenoiltrifluoroacetona (HTTA) é uma das di-dicetonas mais amplamente utilizadas, já de longa data, como agente quelante na extração de elementos de terras raras. Em geral, sua eficiência para promover níveis significativos de separação tem sido satisfatória [15,16].

Neste trabalho, é descrito o estudo de separação de alguns elementos de terras raras, utilizando a técnica de extração líquido-líquido, após complexação com tenoiltrifluoroacetona no sistema homogêneo formado por água-etanol-metilisobutilcetona. O processo, denominado extração líquido-líquido homogênea, apresenta vantagens muito significativas em comparação com o análogo convencional, com potencial promissor como recurso de separação [17].

2. Materiais e métodos

2.1. Reagentes e solução padrão

Soluções padrão de Y(III), La(III), Pr(III), Gd(III), Eu(III), Dy(III) e Sm(III) foram preparados a partir de Y_2O_3 (Carlo Erba, 99%), La_2O_3 (Carlo Erba, 99,9%), Pr_2O_3 (Koch-Light, 99,5%), Gd_2O_3 (Fluka, 99,9%), Eu_2O_3 (Koch-Light, 99,9%), Dy_2O_3 (Koch-Light, 99,9%) e Sm_2O_3 (Aldrich, 99,9%); respectivamente. Os óxidos foram dissolvidos em HNO_3 (1:1 v/v), secos por aquecimento em banho de vapor e redissolvidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 .

Soluções padrão de Nd(III) e Ce(III) foram preparadas por dissolução direta de $Nd_2(CO_3)_3$ (Merck, 99%) e $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (Merck, 98,5%) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 . As concentrações finais dessas soluções foram determinadas por titulação complexométrica, utilizando EDTA (Merck) e laranja xilenol (Fluka).

Os solventes etanol (Merck) e metilisobutilcetona (Rhodia) e os reagentes tenoiltrifluoroacetona (Aldrich), e trietanolamina (Carlo Erba) foram utilizados sem purificação prévia.

2.2. Instrumental

As medições de absorção óptica foram realizadas com um espectrofotômetro Micronal, modelo DMS-100.

As medições de fluorescência foram realizadas com um espectrofluorímetro Zeiss, modelo MPF-44B.

As medidas de absorção e emissão atômicas foram realizadas com um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5000.

As medições de pH do sistema ternário homogêneo (denominado pH da fase única - pH_{FU}) foram realizadas com um potenciômetro da Metrohm, modelo E-512, equipado com um eletrodo combinado de vidro e referência de Ag/AgCl.

As medições de volume foram realizadas com uma micro bureta de pistão Metrohm, utilizando ponteiras de 0,5000 mL.

2.3. Procedimento de extração líquido-líquido homogênea

A extração líquido-líquido homogênea foi realizada de acordo com o procedimento descrito anteriormente [17]. O sistema ternário homogêneo de solventes é formado pela adição consecutiva de 2,0 mL de solução aquosa, que contém as espécies iônicas das terras raras, 7,5 mL de etanol e 5,0 mL de solução de HTTA em MIBC.

Após o ajuste do pH_{FU} com soluções diluídas de HNO_3 , NaOH ou trietanolamina (TEA), o processo de separação de fases é induzido pela adição do sistema homogêneo ternário, através de um funil de filtração de haste longa e ponta estreitada, a 40 mL de água deionizada na temperatura de 40 °C contida em um funil de separação. Após esta operação que induz o rompimento do equilíbrio do sistema ternário homogêneo, ocorre a separação das fases, que são tratadas para posteriores análises. Este procedimento de extração foi sempre repetido em triplicata.

2.4. Controle Analítico

As fases orgânicas e aquosas foram tratadas com HNO_3 e $HClO_4$ concentrados na proporção de 3:1, respectivamente e aquecidas até a secura. Posteriormente foram dissolvidas em HNO_3 0,001 mol L^{-1} em balões volumétricos de 25 mL.

A determinação individual dos elementos investigados foi realizada pela técnica espectrofotométrica baseada na formação de complexos coloridos com alaranjado de xilenol em meio tamponado (pH 5,5) [18].

As determinações dos elementos de interesse quando em mistura foram realizadas da seguinte forma:

- Praseodímio (444,7 nm), neodímio (793,9 nm) e cério (396 nm): espectrofotometria UV-VIS [19].

- Lantânio: espectrofotometria de absorção atômica [20].

- Európio: Espectrofotometria de fluorescência [21]

- Disprósio (421,2 nm), ítrio (359,3 nm), gadolínio (405,8 nm) e samário (478,3 nm): espectrofotometria de emissão atômica [22].

3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito do pH na extração líquido-líquido homogênea

As curvas de extrações (pH_{FU} vs. % de extração) dos elementos investigados são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

Pode-se observar que, quando o agente extrator (HTTA) é utilizado em uma concentração de 0,017 mol L^{-1} (concentração no sistema ternário homogêneo), todas as espécies metálicas são extraídas quantitativamente na região de pH_{FU} acima de 6,0 para terras raras leves e acima de 4,0 para terras raras pesadas. Esse fato deve indicar, a princípio, que separações eficientes não podem ser alcançadas usando apenas o pH do sistema ternário homogêneo como parâmetro diferenciador.

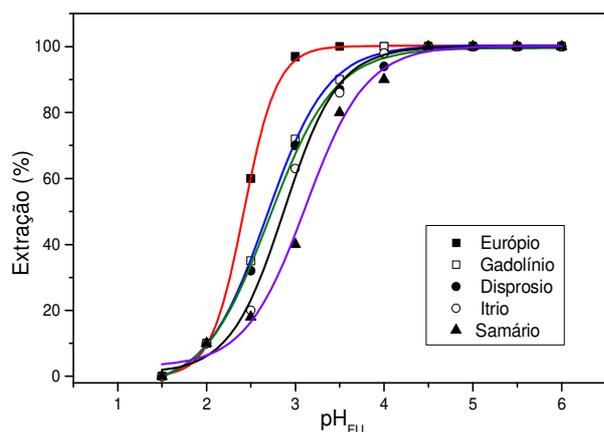


Figura 1. Curvas de extrações líquido-líquido homogêneas para terras raras pesadas e ítrio. $\text{Eu(III)} = 13,1 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Gd} = 13,8 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Dy(III)} = 14,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Sm(III)} = 17,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ and $\text{Y(III)} = 20,8 \mu\text{g mL}^{-1}$. Base: NaOH; HTTA = $0,017 \text{ mol L}^{-1}$.

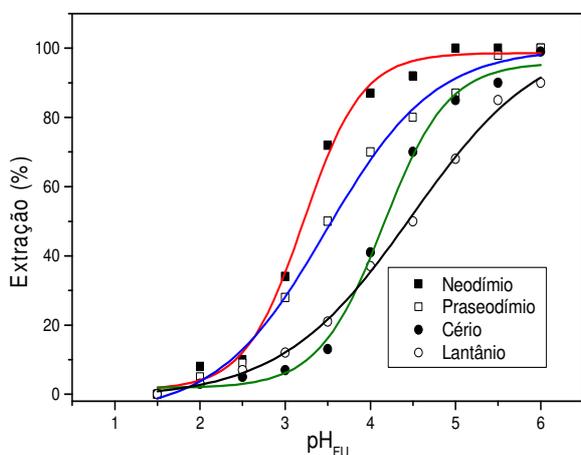


Figura 2. Curvas de extração líquido-líquido homogêneas para terras raras leves. $\text{Nd(III)} = 13,9 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Pr(III)} = 13,8 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Ce(III)} = 22,1 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{La(III)} = 17,4 \mu\text{g mL}^{-1}$; Base: NaOH; HTTA = $0,017 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2. Efeito da concentração de tenoiltrifluoroacetona

Com o objetivo de encontrar condições de extrações que permitissem a separação das espécies de interesse, foi realizado um estudo sobre o efeito da concentração de HTTA nas extrações individuais de Y, La, Pr, Eu e Gd. Os resultados, resumidos na Tabela 1, mostram que, com o aumento da concentração, as maiores taxas de extração mudam para valores mais altos de pH_{FU} , fato devido a uma maior competição entre os íons das terras raras e H^+ , pelo íon enolato (TTA^-).

Desta forma, as menores taxas de extrações verificadas em valores de pH_{FU} próximos a 5 sugere que, com pequenas quantidades disponíveis da forma ativa do agente quelante, o fenômeno da hidrólise se torna mais significativo. A mudança das curvas de extrações, bem como a diminuição da eficiência das extrações, são efeitos análogos para todas as espécies investigadas; assim, a diminuição da concentração de quelante não oferece condições significativas de diferenciação.

Tabela 1. Efeito da concentração de HTTA na extração de Y(III) = 27,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$; La(III) = 41,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Pr(III) = 41,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Eu(III) = 41,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Gd(III) = 41,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Base: TEA.

pH _F	HTTA 0,017 mol L ⁻¹				
	Y	La	Pr	Eu	Gd
1,0	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,0 ± 0,1	1,5 ± 0,3	0,0 ± 0,5
3,0	95,0 ±	60,0 ±	69,5 ±	88,0 ±	64,5 ±
	2,53	2,71	3,02	3,10	3,52
5,0	98,5 ±	99,5 ±	99,0 ±	99,5 ±	99,9 ±
	1,41	0,22	0,21	0,12	0,12
7,0	87,0 ±	99,9 ±	96,5 ±	97,0 ±	91,0 ±
	3,72	0,04	2,42	2,03	2,51

pH _F	HTTA 0,0034 mol L ⁻¹				
	Y	La	Pr	Eu	Gd
1,0	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,20	0,0 ± 0,25	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,2
3,0	10,0 ±		19,0 ±	13,0 ±	14,0 ±
	1,81	8,5 ± 3,01	1,53	1,33	2,01
5,0	59,0 ±	65,5 ±	77,5 ±	68,0 ±	69,0 ±
	3,02	2,53	1,50	2,51	2,39
7,0	55,0 ±	60,5 ±	66,5 ±	67,0 ±	65,0 ±
	0,20	0,10	1,41	1,53	2,22

Obs: Os valores expressam as porcentagens de extração de cada terra rara.

3.3. Efeito da trietanolamina como base de ajuste do pH_{FU}

Investigando as complexações e extrações no sistema ternário homogêneo das espécies Cr(III), Mn(II), Cu(II) e Pb(II), verificaram-se modificações significativas no comportamento de extração com o uso de trietanolamina (TEA) como uma base de ajuste do pH_{FU} [23].

Esse efeito foi estudado mais profundamente e foi proposta a existência de uma reação paralela entre a base nitrogenada e o ligante na forma de hidrato, o que leva à formação de quantidades adicionais do agente quelante em sua forma enólica ativa [24].

Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas curvas de extrações individuais obtidas para Eu, La e Pr, utilizando NaOH e TEA, respectivamente no ajuste do pH_{FU}.

Pode-se observar que nos três casos as curvas de extrações aumentam suas inclinações com o uso do TEA, deslocando-se para a extrações máximas para valores mais baixos de pH_{FU}. O fato de o efeito TEA ser menor para o lantânio, que aparece como uma menor mudança na curva de extração, favorece sua separação do európio e do praseodímio em valores de pH_{FU} próximos a 2,5. Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos nas separações das misturas dos pares Eu-La e Eu-Pr, por meio de quatro extrações sucessivas.

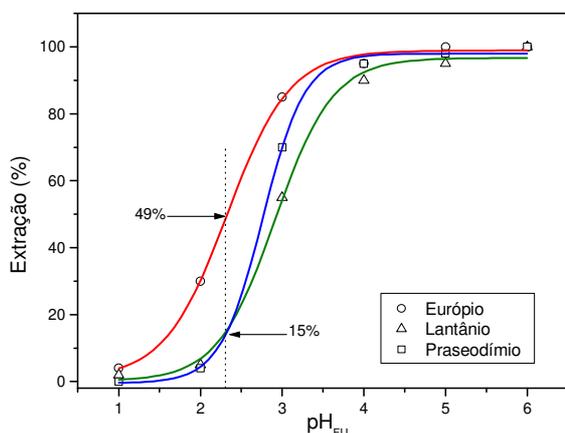


Figura 3. Curvas de extrações líquido-líquido homogêneas para $\text{Eu(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{La(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Pr(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{HTTA} = 0,017 \text{ mol L}^{-1}$; Base: NaOH.

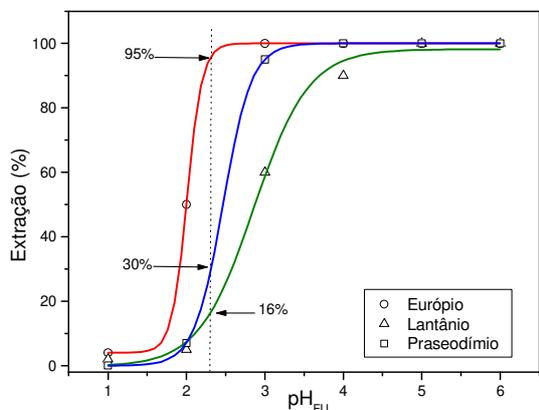


Figura 4. Curvas de extrações líquido-líquido homogêneas para $\text{Eu(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{La(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Pr(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{HTTA} = 0,017 \text{ mol L}^{-1}$; Base: TEA.

A partir das frações orgânicas finais, após a quarta etapa de extração, foi possível obter 64% do teor inicial de európio, com

concentração de lantânio próxima de 0,03%, e um rendimento de 64% de európio, com teor de praseodímio de 1%.

Tabela 2. Estudo de separação das misturas de pares Eu-La e Eu-Pr. $\text{Eu(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{La(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{Pr(III)} = 41,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $\text{HTTA} = 0,017 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{FU}} = 2,35$; Base: TEA.

Nº	Extração (%)			
	Eu	La	Eu	Pr
1	$90,0 \pm 2,51$	$13,3 \pm 1,12$	$90,0 \pm 2,10$	$31,0 \pm 1,02$
2	$90,0 \pm 1,31$	$13,3 \pm 2,80$	$90,0 \pm 1,22$	$30,6 \pm 1,53$
3	$90,1 \pm 1,42$	$13,3 \pm 1,21$	$90,1 \pm 2,56$	$31,6 \pm 2,11$
4	$90,3 \pm 0,51$	$12,7 \pm 0,83$	$90,4 \pm 1,24$	$33,3 \pm 2,03$

O enriquecimento substancial obtido para Eu possibilita qualificar, neste caso específico, a técnica como um método de separação promissor, principalmente devido a fatores como simplicidade operacional, velocidade e necessidade de usar quantidades de complexante próximas à razão estequiométrica.

3.4. Separação de terras raras da monazita brasileira

O estudo de separação de terras raras foi realizado com uma amostra resultante de tratamentos físicos e químicos da monazita brasileira, cuja composição na mistura comercializada como cloreto de terras raras é apresentada na Tabela 3.

Os resultados obtidos por um único procedimento de extração pela técnica proposta, para duas concentrações de HTTA

e dois valores de pH_{FU} são apresentados na Tabela 3. Pode-se ver a partir desses resultados que o processo de extração proposto permite enriquecimentos significativos de alguns lantanídeos. Não foram obtidos graus de separação mais significativos, porque as terras raras leves estão presentes em uma proporção muito maior.

Tabela 3. Extração de lantanídeos da monazita brasileira. Base: TEA

Ln ³⁺ % ^(*)	HTTA 0,017 mol L ⁻¹				HTTA 0,0034 mol L ⁻¹				
	pH _{FU} 1,5		pH _{FU} 2,0		pH _{FU} 1,5		pH _{FU} 2,0		
	% ^(**)	% ^(***)	% ^(**)	% ^(***)	% ^(**)	% ^(***)	% ^(**)	% ^(***)	
Ce	47,5	0,30	19,60	0,30	15,00	0,30	12,10	0,30	5,40
La	22,0	0,07	2,00	0,30	7,40	0,20	3,10	0,50	4,00
Nd	18,5	1,50	35,80	1,50	27,40	3,30	50,00	9,50	63,80
Pr	5,5	6,10	42,30	6,10	32,40	6,10	26,20	7,20	13,08
Sm	2,5	0,60	2,00	4,40	11,20	0,80	1,70	1,30	1,20
Y	1,3	0,40	0,60	2,00	2,40	3,70	3,60	13,40	5,80
								0	
Gd	1,5	0,50	0,90	1,80	2,70	1,90	2,40	6,50	3,60
Dy	0,7	-	-	3,20	2,30	3,50	2,00	7,10	1,80

* Percentagem de terras raras na mistura comercial.

** Eficiência de extração única (%).

*** Concentrações dos lantanídeos após a extração única.

4. Conclusões

A estreita semelhança das propriedades químicas dos elementos de terras raras dificulta muito o estabelecimento de procedimentos de separação seletiva. A extração líquido-líquido por complexação em um sistema de solvente ternário homogêneo apresentou vantagens práticas claras em relação à extração líquido-líquido convencional. No entanto, no caso dos elementos das terras raras em uma mistura comercial, a capacidade de separação está sujeita às mesmas limitações que dificultam o uso de sistemas clássicos de separação, como em extração líquido-líquido convencional, ainda que alguns lantanídeos tenham sido significativamente enriquecidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

STUDY OF SEPARATION OF RARE LANDS BY HOMOGENEOUS LIQUID-LIQUID EXTRACTION

ABSTRACT: By using thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and the homogeneous ternary system of solvents composed by water, ethanol and metylisobutylketone (MIBK), the homogeneous

extractions of Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Dy were studied. When triethanolamine (TEA) was used to adjust the pH of single-phase (pH_{SP}), the extraction curves for Eu, La and Pr were shifted towards higher vertical position. The homogeneous extractions were carried out with a commercial grade rare earths mixture. When the extractive process was carried out in pH_{SP} lower than 2.5, some rare earths were significantly enriched.

Keywords: Rare earths; Liquid-liquid homogeneous extraction; Thenoyltrifluoroacetone.

Referências

- [1] DUTTA, T.; KIM, K. H.; UCHIMIYA, M.; KWONC, E. E.; JEON, B. H.; DEEP, A.; YUN, S. T.; Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research*, v. 150, p. 182–190, 2016.
- [2] FERDOWSI, A.; YOOZBASHIZADEH, H. Solvent Extraction of Rare Earth Elements from a Nitric Acid Leach Solution of Apatite by Mixtures of Tributyl Phosphate and Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 48, n. 6, p. 3380–3387, 2017.
- [3] PADINA, S.; BOHINC, K.; ZEMB, T.; DUFRÊCHE, J. Colloidal Model for the Prediction of the Extraction of Rare Earths Assisted by the Acidic Extractant. *Langmuir*, v. 35, p. 3215–3230, 2019.
- [4] WANG, J.; CHEN, G.; XU, S.; YIN, Z.; ZHANG, Q.; Solvent extraction of rare earth ions from nitrate media with new extractant di-(2,3-dimethylbutyl)-phosphinic acid. *Journal of Rare Earths*, v. 34, n. 7, p. 724–730, 2016.
- [5] ALY, M. I.; MASRY, B. A.; GASSER, M. S.; KHALIFA, N. A.; DAOUD, J. A.; Extraction of Ce(IV), Yb(III) and Y(III) and recovery of some rare earth elements from Egyptian monazite using CYANEX 923 in kerosene. *International Journal of Mineral Processing*, v. 153, p. 71–79, 2016.
- [6] TYUMENTSEV, M. S.; FOREMAN, M. R. ST. J.; EKBERG, C.; MATYSKIN, A. V.; RETEGAN, T.; STEENARI, B. M.; The solvent extraction of rare earth elements from nitrate media with novel polyamides containing malonamide groups. *Hydrometallurgy*, v. 164, p. 24–30, 2016.
- [7] LU, Y.; LIAO, W.; Extraction and separation of trivalent rare earth metal ions from nitrate medium by *p*-phosphonic acid calix[4]arene. *Hydrometallurgy*, v. 165, p. 300–305, 2016.
- [8] SUN, Y.; Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, v. 1048, n. 2, p. 245–251, 2004.
- [9] WU, D., NIU, C., LI, D.; BAI, Y.; Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanum(III) and gadolinium(III) using Cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1–2, p. 442–446, 2004.
- [10] PARK, J.; HAN, C.; LEE, J.; KIM, K.; KIM, J.; WEE, J.; Synthesis of extraction resin containing 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester and its performance for separation of rare earths (Gd, Tb). *Separation and Purification Technology*, v. 43, n. 2, p. 111–116, 2005.
- [11] SUN, X.; ZHAO, J.; MENG, S.; LI, D.; Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of *sec*-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 533, n. 1, p. 83–88, 2005.
- [12] CARVALHO, R.; Separação de terras raras. Alguns fatores que influem no fracionamento por troca iônica. 1980, 88 f. Dissertação (Programa de Pós-

- Graduação em Química - Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1980.
- [13] VASCONCELLOS, M. E.; QUEIROZ, C. A. S.; ABRAÃO, A.; Sequential separation of the yttrium—heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1-2, p. 405-407, 2004.
- [14] DEORKAR, N. V.; KHOPKAR, S. M.; Solvent extraction separation of cerium(III) from transition elements with 15-crown-5 with picrate as the counter ion. *Analyst*, v. 114, n. 1, p. 105-107, 1989.
- [15] ZOLOTOV, Y. A.; KUZ'MIN, N. M.; PETRUKHIN, O. M.; SPIVAKOV, B. Y. Liquid-liquid extraction inorganic analysis: current status and prospects. *Analytica Chimica Acta*, v. 180, p. 137-161, 1986.
- [16] POLUEKTOV, N. S.; SANDU, M. A.; LANER, R. S. Mixed complexes of the rare earths with o-dihydroxychromenols and 2-thenoyltrifluoroacetone and their use in analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 776-779, 1970.
- [17] SILVA, J. F.; MARTINS, J. W.; Extraction of Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II) And Pb(II) with thenoyltrifluoroacetone using the ternary solvent system Water/ethanol/ methylisobutylketone. *Talanta*, v. 39, n. 10, p. 1307-1312, 1992.
- [18] TONOSAKI, K.; OTOMO, M. Spectrophotometric determination of Cerium(III) and some rare earths with xilenol orange. *Bulletim of Japan Chemical Society*, v. 35, n.10, p. 1683-1686, 1962.
- [19] STEWART, D. C. e KATO, D. Analysis of rare earths mixtures by a recording spectrophotometer. *Analytical Chemistry*, v. 30, n. 2, p. 164-178, 1958.
- [20] Miao-Kang, S.; Yin-Yu, S. Determination of Lanthanum in Food and Water Samples by Zeeman-effect Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Tube Lined With Tungsten Foil *Analyst*, v. 117, n. 2, p. 137-140, 1992.
- [21] WILLIAMS, D. F.; GUYON, J. C. Fluorimetric methods for determination of europium and terbium. v. 43, p. 139-140, 1971.
- [22] MAURI, A. R.; De La GUARDIA, M. Multi-component determination of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium by flame atomic emission. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 3, p. 1111-1114, 1988.
- [23] EIRAS, S. P.; Extração líquido-líquido por fase única de Cr e Mn e influência de TEA na extração. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona, 1982, 105 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado) – Universidade de Campinas, Campinas, SP, 1982.
- [24] NETO, A. C.; Extração por fase única. Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a consequente variação na extração de Níquel. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona (ou ciclohexano). 1987, 181 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado) – Universidade de Campinas, Campinas, SP, 1987.