

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

TERRAS RARAS: FRACIONAMENTO, PURIFICAÇÃO
E CONTROLE ANALÍTICO.

Carlos Alberto da Silva Queiroz
Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador:

Prof. Dr. Alcídio Abrão

São Paulo

1988

Universidade de São Paulo

11593

18

Universidade de São Paulo

Instituto de Química

TERRAS RARAS: FRACIONAMENTO, PURIFICAÇÃO
E CONTROLE ANALÍTICO.

24088

Carlos Alberto da Silva Queiroz
Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador:

Prof. Dr. Alcídio Abrão

São Paulo

1988

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente *Prof. Dr. CLAUDIO RODRIGUES*.

Ao *Prof. Dr. ALCÍDIO ABRÃO*.

Ao *Prof. Dr. SURRINDER PAUL SOOD*.

À *Profa. Dra. LAURA T. ATALLA* e colaboradores.

Ao *Prof. Dr. ANTONIO R. LORDELLO* e colaboradores.

À *Profa. Dra. MITIKO SAIKI* e colaboradores.

Ao técnico químico *CARLOS ALBERTO LUIZ SILVA*.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ABSTRACT

In this work the fractionation and purification of the rare earth elements to high purity oxides by precipitation and ion exchange techniques are described. Emphasis is also done to the analytical control of the process which required several different analytical methods.

Cerium is previously precipitated with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{air}/\text{NH}_4\text{OH}$ system in a mixed chlorides solution obtained from brazilian monazite treatment. Cerium is depleted in this mixed chlorides at 99% maximum yield and 93% maximum purity.

The filtrate of the cerium fraction is run down throughout a strong cationic resin bed and then the rare earths separation is done by elution of the resin with the ammonium salt of EDTA.

Lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium and gadolinium were obtained at purity as high as 99%.

Certainly this work is a contribution to the lanthanides fractionation technique by ion exchange based in the unusual fact that none retainer ion is used.

The claimed technique is simple and contributes to improve the economy of the fractionation of the lanthanides.

S U M Á R I O

Este trabalho é uma contribuição ao fracionamento das terras raras (Ln) e sua purificação até a obtenção de frações de alta pureza, no qual deu-se também grande ênfase ao controle analítico. Obtiveram-se seis óxidos de elevada pureza: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário e gadolínio. Significativa contribuição é o fracionamento sem a presença do íon retentor.

2. A partir da solução de cloretos mistos contendo os quinze Ln e o ítrio separou-se inicialmente o cério por precipitação fracionada no sistema $H_2O_2/ar/NH_4OH$, com rendimento de até 99% e pureza de até 93% em CeO_2 , a qual é melhorada até 99% com pós-tratamento.

Percolou-se o filtrado do cério em leito de resina catiônica forte eluindo-se em seguida os Ln com sal de amônio do EDTA. Otimizaram-se as condições de eluição para a obtenção de Nd_2O_3 e La_2O_3 de pureza acima de 99% diretamente a partir dos cloretos mistos.

Estudou-se ainda a separação de gadolínio e samário a partir de um concentrado enriquecido nestes elementos, com rendimento acima de 60% para o samário e 80% para o gadolínio, com pureza acima de 95% para os dois elementos.

É muita significativa a comprovação de que o íon retentor, usado por muitos autores durante muitos anos, é completamente dispensável na obtenção de terras raras puras. Este fato, aliado ao uso de resinas comuns para o tratamento de água, significa enorme simplificação no fracionamento dos lantanídeos com relevante diminuição de custos.

Para o acompanhamento do desenvolvimento dos vários processos aqui descritos fez-se necessário o estabelecimento de diversificado controle analítico, também aqui descrito, constituindo indispensável apoio à realização desta dissertação.

I N D I C E

PÁG.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS TERRAS RARAS E SUA IMPORTÂNCIA

I - Terras Raras	1
II - Distribuição das terras raras na crosta terrestre	1
III - Configuração eletrônica	1
IV - Principais minerais	3
V - Minerais de interesse econômico no Brasil	4
VI - Produção de terras raras no Brasil	5
VII - Aplicações.....	6
VIII- Bibliografia	10

CAPÍTULO II - ALGUNS ASPECTOS DA SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

I - Introdução	12
II - Cristalização e precipitação fracionada	12
III - Óxido-redução	13
IV - Formação de complexos e precipitação	13
V - Extração por solventes	14
VI - Troca iônica	14
VII - Bibliografia	15

CAPÍTULO III - ALGUNS ASPECTOS DO CONTROLE ANALÍTICO APLICADO AO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

I - Introdução	16
II - Métodos via úmida	16
III - Métodos instrumentais	17
III.1 - Espectrofotometria de absorção molecular	17
III.2 - Polarografia convencional	18
III.3 - Voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio	20
III.4 - Espectrografia óptica de emissão	21
III.5 - Espectrometria por plasma de argônio (ICP)	21
III.6 - Espectrofluorimetria	24
III.7 - Espectrofotometria por absorção atômica com chama (AAC)	26

III.8 - Espectrofotometria por absorção atômica com forno de grafita (AAFG)	31
III.9 - Fluorescência de raios-X	34
III.10- Análise por ativação neutrônica	35
III.11- Espectrometria de massa	36
III.12- Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)...	36
IV - Experimental - Técnicas e Métodos aplicados ao controle analítico dos vários processos estudados e alguns óxidos de alta pureza	
IV.1 - Determinação gravimétrica das terras raras totais	38
IV.2 - Determinação do teor de cério por iodometria....	38
IV.3 - Padronização do H ₂ O ₂	40
IV.4 - Confecção das curvas de eluição	40
IV.5 - Técnicas usadas no controle dos óxidos puros ...	43
IV.6 - Determinação de neodímio, praseodímio, samário, hólmio e érbio por espectrofotometria de absorção molecular	44
IV.7 - Determinação de európio por polarografia convencional	45
IV.8 - Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio	47
IV.9 - Determinação de cério por espectrofluorimetria..	49
IV.10- Determinação de Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm e Yb por absorção atômica por forno de grafita.	50
IV.11- Determinações espectrográficas	52
IV.12- Determinações por plasma de argônio	52
IV.13- Determinações por análise por ativação neutrônica	52
IV.14- Determinações de gadolínio por espectrofluorimetria	54
IV.15- Determinação de Sm, Eu, Tb, Dy e Y em matriz de gadolínio por absorção atômica (AAFG)	56
IV.16- Determinação de Ho, Dy, Y, Eu, Sm e La em matriz de gadolínio por plasma de argônio (ICP)	58
V. Bibliografia	59
CAPÍTULO IV - SEPARAÇÃO DE CÉRIO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE CLORETOS MISTOS DE TERRAS RARAS	
I - Introdução	68
II - Alguns aspectos da separação do cério	68
III - Parte Experimental	70
III.1 - Reagentes e materiais	70
III.2 - Otimização do sistema de purificação	72
III.3 - Purificação do cério	72

IV - Resultados e discussão	74
IV.1 - Influência da concentração da solução de hidróxi- do de amônio	74
IV.2 - Influência do pH inicial da solução original de terras raras	74
IV.3 - Influência do tempo e volume de peróxido adicio- nado	75
IV.4 - Influência da temperatura	76
IV.5 - Influência da concentração inicial de terras ra- ras	76
IV.6 - Purificação do cério	77
V - Comentários	77
VI - Bibliografia	79

CAPÍTULO V - ASPECTOS TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS POR TROCA IÔNICA

I - Introdução	80
II - Resinas trocadoras de íons	81
II.1 - Substituição de íons na resina	81
II.1.1 - Reversibilidade	81
II.1.2 - Equilíbrio	82
II.1.3 - Seletividade	82
II.2 - Coluna de troca iônica	82
II.2.1 - Eficiência da coluna de troca iônica,..	83
II.3 - Separações por troca iônica	84
II.3.1 - Coeficiente de distribuição	84
II.3.2 - Fator de separação	85
III - A separação das terras raras	85
III.1 - Sorpção das terras raras	85
III.2 - Eluição	86
III.3 - Ácido etilenodiaminotetraacético	87
III.4 - Aspectos teóricos da separação das terras raras	87
III.5 - Íons retentores e a eluição com EDTA	91
IV - Bibliografia	92

CAPÍTULO VI - FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA DAS TERRAS RARAS SEM O USO DE ÍON RETENTOR: OBTENÇÃO DE NEODÍMIO E LANTÂNIO DE ALTA PUREZA.

I - Introdução	96
II - Parte Experimental	97

IV - Resultados e discussão	74
IV.1 - Influência da concentração da solução de hidróxi- do de amônio	74
IV.2 - Influência do pH inicial da solução original de terras raras	74
IV.3 - Influência do tempo e volume de peróxido adicio- nado	75
IV.4 - Influência da temperatura	76
IV.5 - Influência da concentração inicial de terras ra- ras	76
IV.6 - Purificação do cério	77
V - Comentários	77
VI - Bibliografia	79

CAPÍTULO V - ASPECTOS TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS POR TROCA IÔNICA

I - Introdução	80
II - Resinas trocadoras de íons	81
II.1 - Substituição de íons na resina	81
II.1.1 - Reversibilidade	81
II.1.2 - Equilíbrio	82
II.1.3 - Seletividade	82
II.2 - Coluna de troca iônica	82
II.2.1 - Eficiência da coluna de troca iônica,..	83
II.3 - Separações por troca iônica	84
II.3.1 - Coeficiente de distribuição	84
II.3.2 - Fator de separação	85
III - A separação das terras raras	85
III.1 - Sorpção das terras raras	85
III.2 - Eluição	86
III.3 - Ácido etilenodiaminotetraacético	87
III.4 - Aspectos teóricos da separação das terras raras	87
III.5 - Íons retentores e a eluição com EDTA	91
IV - Bibliografia	92

CAPÍTULO VI - FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA DAS TERRAS RARAS SEM O USO DE ÍON RETENTOR: OBTENÇÃO DE NEODÍMIO E LANTÂNIO DE ALTA PUREZA.

I - Introdução	96
II - Parte Experimental	97

II.1 - Reagentes e materiais	97
II.2 - Equipamentos	97
II.3 - Conjunto de colunas	98
II.3.1 - Fracionamento	98
II.3.2 - Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza	98
II.3.3 - Principais fases para a obtenção de ter ras raras diretamente a partir dos clo retos mistos	98
II.4 - Procedimento	98
II.4.1 - Separação prévia do cério	98
II.4.2 - Tratamento da resina	98
II.4.3 - Sorpção das terras raras	102
II.4.4 - Preparação da carga	102
II.4.5 - Preparação do eluente	102
II.4.5.1 - Solução de EDTA/NH ₄	102
II.4.6 - Eluição	102
II.4.7 - Recuperação do EDTA	102
II.4.8 - Recuperação das terras raras	102
II.5 - Condições experimentais no fracionamento	103
II.6 - Condições experimentais na obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza	103
III - Resultados e discussão	104
III.1 - Fracionamento	104
III.1.1 - Condições de eluição, balanço de mas sa e comportamento da eluição no expe rimento I	105
III.1.2 - Condições de eluição, balanço de mas sa e comportamento da eluição no ex perimento II	108
III.1.3 - Comentários sobre os experimentos de fracionamento	111
III.2 - Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos mistos	112
III.2.1 - Condições de eluição, balanço de mas sa e comportamento da eluição no ex perimento III	113
III.2.2 - Nd ₂ O ₃ e La ₂ O ₃ obtidos no experimento III	115
III.2.3 - Condições de eluição, balanço de mas sa e comportamento da eluição no ex perimento IV	117
III.2.4 - Nd ₂ O ₃ e La ₂ O ₃ obtidos no experimento IV	119
III.2.5 - Comentários sobre os experimentos pa ra obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza	121

IV - Bibliografia	122
CAPÍTULO VII - OBTENÇÃO DE GADOLÍNIO E SAMÁRIO A PARTIR DE UMA MISTURA DE CARBONATOS DE TERRAS RARAS POR CROMATOLOGRAFIA DE TROCA IÔNICA SEM ION CISCALHA- DOR	
I - Introdução	123
II - Parte Experimental	125
II.1 - Reagentes e materiais	125
II.2 - Equipamentos	125
II.3 - Sistema de colunas	125
II.4 - Procedimento	125
II.5 - Condições experimentais	126
II.6 - Principais fases para obtenção de gadolínio e sa mário por troca iônica	127
III - Resultados	127
III.1 - Condições de eluição, balanço de massa e compor tamento da eluição do Gd e Sm no experimento I	127
III.2 - Gd ₂ O ₃ e Sm ₂ O ₃ obtidos no experimento I	131
III.3 - Eluição e balanço de massa no experimento II...	132
III.4 - Gd ₂ O ₃ e Sm ₂ O ₃ obtidos no experimento II	134
III.5 - Condições de eluição, balanço de massa e compor tamento da eluição no experimento III	136
III.6 - Gd ₂ O ₃ e Sm ₂ O ₃ obtidos no experimento III	138
III.7 - Comparação dos rendimentos para Sm ₂ O ₃ e Gd ₂ O ₃ ..	140
IV - Comentários e conclusões	141
V - Bibliografia	142

CAPÍTULO I

INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS TERRAS RARAS E SUA IMPORTÂNCIA

- I - Terras Raras
- II - Distribuição das terras raras na crosta terrestre
- III - Configuração eletrônica
- IV - Principais minerais
- V - Minerais de interesse econômico no Brasil
- VI - Produção de terras raras no Brasil
- VII - Aplicações
- VIII - Bibliografia

I - TERRAS RARAS

Denomina-se lantanídeos o grupo de quinze elementos da tabela periódica compreendido do elemento de número atômico $Z=57$, lantânio, até o de $Z=71$, lutécio, sendo um deles artificial, $Z=61$, promécio. Os elementos deste grupo possuem propriedades físicas e químicas bastante semelhantes. Outros dois elementos, o de $Z=21$, escândio, e o de $Z=39$, ítrio, geralmente ocorrem associados aos elementos lantanídicos, possuindo também propriedades semelhantes. Para o grupo de 17 elementos, incluídos o escândio e o ítrio, usa-se o termo "terras raras [1].

Terras raras, porém, não constitui-se em uma expressão muito apropriada. Na realidade, os elementos são metais e não são raros. O termo deve-se ao pequeno conhecimento geológico e químico da época em que foram descobertos, final do século XVIII, quando chamavam de terras ao que hoje em dia denominamos óxidos e ainda não se conseguia transformar os óxidos de terras raras em metais.

De acordo com uma classificação arbitrária, costuma-se classificar as terras raras em: Leves (La-Eu) e Pesadas (Gd-Lu). Outras classificações ainda existem, como: Grupo Cérico (La-Eu) e grupo ítrico (Gd-Lu) incluindo-se o ítrio.

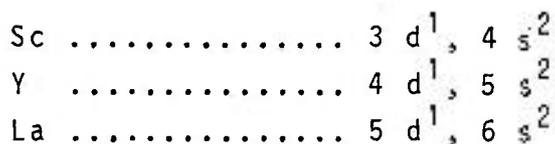
II - DISTRIBUIÇÃO DAS TERRAS RARAS NA CROSTA TERRESTRE

Apresenta-se na tabela I-1 a abundância natural dos elementos das terras raras e alguns elementos mais comuns.

III - CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

De um modo simplificado, pode-se dizer que as terras raras diferem apenas no número de elétrons da sub-camada 4f. Esta sub-camada ocupa o espaço interno à camada responsável pelos elétrons de valência, explicando facilmente a semelhança química, haja visto que o comportamento dos átomos em relação a outros é comandado principalmente pelos elétrons de valência.

A semelhança química entre o escândio, ítrio e os lantanídeos deve-se à configuração das camadas de valência, como pode-se observar abaixo:



Quanto às diferenças das propriedades químicas e físicas, dependem do número de elétrons do orbital 4f. O aumento de elétrons f produz uma atração maior em relação ao núcleo, aproximando as camadas eletrônicas, fenômeno denominado de contração lantanídica. Em consequência, há diminuição do raio e do volume atômico e aumento da densidade, levando a variações na atividade química, na basicidade dos íons trivalentes, na solubilidade dos compostos e na estabilidade dos complexos [2,3].

TABELA I-1 - ABUNDÂNCIA NATURAL DOS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS E ALGUNS ELEMENTOS MAIS COMUNS (1)

Elemento	Abundância (ppm)	Elemento	Abundância (ppm)
La	18	C	320
Ce	4	Cr	200
Pr	5,5	Mn	1000
Nd	24	Fe	50000
Sm	6,5	Co	23
Eu	0,5	Ni	80
Gd	6,4	Cu	70
Tb	0,9	Zn	130
Dy	5,0	Cd	0,3
Ho	1,2	Hg	1
Er	4,0	Ag	0,1
Tm	0,4	Au	0,005
Yb	2,7	Pt	0,005
Lu	0,8	Ti	40
Sc	10	Pb	16
Y	28		

IV - PRINCIPAIS MINERAIS

Atualmente, são conhecidos mais de cem minerais contendo quantidades variáveis de terras raras. O interesse econômico limita-se àqueles que apresentam maior concentração desses elementos, que, no entanto, são poucos.

Na tabela I-2 apresentam-se os principais minerais de interesse econômico, suas composições e os locais de depósito significativo [4].

TABELA I-2 - PRINCIPAIS MINERAIS (4)

Nome	Composição	Local dos Depósitos Significativos
Bastnasita	$(Ce)CO_3F$ 65%-70% T. cêricas 1% T. ítricas Ca. Ba. SO_4 , SiO_2	USA; Suécia, URSS, Brasil.
Monazita	49%-74% T. cêricas 1%-4% T. ítricas 5%-12% ThO_2 1%-2% SiO_2 U - traços	Travancore, Índia, África do Sul, Brasil, Austrália, URSS, Suécia, USA.
Cerita	$(Ce)_3MH_3Si_3O_{13}$ 51%-72% T. cêricas 7% T. ítricas M(II) - Ca, Fe U, Th, Zr - traços	Suécia, Cáucaso.
Euxenita	$(Y)(Nb, Ta)TiO_6$. x H_2O 13%-35% T. ítricas 2%-8% T. cêricas 20%-23% TiO_2 25%-35% $(Nb, Ta)_2O_5$	Austrália, USA, Canadá, Escandinávia.
Samarskita	$R_3R_2(Nb, Ta)_6O_{21}$ R_2 - Fe, Ca, UO_2 etc. R_3 - Ce, (Y)	URSS, Madagascar, USA, Canadá.
Xenotima	$(Y)PO_4$ 54%-65% T. ítricas . 0,1% T. cêricas 3% ThO_2 3,5% U_3O_8 2%-3% ZrO_2	Noruega, Suécia, Madagascar, Brasil, USA.
Gadolinita	$(Y)_2R_3Si_2O_{10}$ 35%-48% T. ítricas R - Fe, Be 2%-17% T. cêricas 11,6% BeO_2 traços - Th	Suécia, Noruega. USA.

V - MINERAIS DE INTERESSE ECONÔMICO NO BRASIL

No Brasil hã três minerais que podem ser considerados para a exploração industrial [2]:

1- Monazita

É um mineral de cor amarelo-mel e brilhante, classificado no grupo dos minerais pesados devido a sua alta densidade, 5 a 5,3. Graças a esta alta densidade é arrastado nos aluviões, fundos de rios e concentrado em depósitos sedimentares, em forma de areia.

Quimicamente, trata-se de um fosfato de terras raras cêricas, contendo concentrações variáveis de urânio e tório.

O minério brasileiro é encontrado principalmente em depósitos sedimentares de praias, estendendo-se desde o litoral Norte até o Sul. Industrialmente, é explorado, em São Paulo, pela Nuclemon, uma subsidiária das Empresas Nucleares Brasileiras (Nuclebrás), nos depósitos do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Existem jazidas conhecidas também no sul da Bahia (região de Prado), Maranhão e Costa Sul (Santa Catarina e Paraná).

Encontram-se neste minério de praias, também chamado de de areia monazítica, além da monazita, a ilmenita, a zirconita e o rutilo.

A areia monazítica contém cerca de 25% desses minerais, dos quais a monazita representa 6 a 8% [5]. A composição média da monazita brasileira é de 60 a 65% em óxidos de terras raras do grupo cérico, 28% em P_2O_5 , 5 a 6% em ThO_2 e 0,15 a 0,35% em U_3O_8 [6].

A monazita também é encontrada em pegmatitos, na forma de cristais mais ou menos grandes, que provavelmente formaram-se dos aluviões de rios e dos sedimentos de praias, encontrados no Nordeste, especialmente nos pegmatitos de São Rafael. Também é encontrada em rochas mais ou menos decompostas, ocorrendo principalmente no centro de Goiás, no município de Trombas, apresentando uma característica rara, de conter teores muito baixos de urânio e tório [2].

2- Xenotima

É um mineral de aspecto semelhante à monazita, de composição química igual, diferindo pela relação percentual das terras raras, pois na xenotima predominam as terras ítricas. É encontrada também

nas praias do litoral, associada à monazita. Pode ser separada desta última por ser mais fortemente magnética [2].

3- Bastnazita

É um mineral de cor amarelada com densidade da ordem de 5 e dureza da ordem de 4-4,5. Quimicamente, é um fluorcarbonato de terras raras. Ocorre em grande quantidade na jazida do Morro do Ferro, em Poços de Caldas.

Apresentam-se na tabela I-3 as composições típicas [4] da monazita, bastnasita e xenotima encontrados no Brasil.

TABELA I-3 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DE ALGUNS MINÉRIOS DE TERRAS RARAS ENCONTRADOS NO BRASIL [4]

Elemento	Óxidos (%)		
	Monazita	Bastnasita	Xenotima
La	22,4	30	3,7
Ce	47,6	53	7,1
Pr	4,9	3,7	0,8
Nd	18,7	10,4	3,8
Sm	2,2	0,6	2,2
Eu	0,049	0,1	0,3
Gd	1,66	1,2	5,0
Tb	0,15	-	1,0
Dy	0,45	-	11,0
Ho	0,047	-	1,6
Er	0,06	-	8,0
Tm	0,0034	1,0	0,5
Yb	?	-	7,1
Lu	?	-	0,3
Y	1,37	-	47,7

VI - PRODUÇÃO DE TERRAS RARAS NO BRASIL

Toda a produção brasileira de terras raras é proveniente da monazita industrializada na Nuclemon, em São Paulo.

A produção restringe-se atualmente à separação das terras raras totais na forma de cloretos mistos, que é exportado em sua maior parte, a produção de compostos de cério, comercializados no país e alguns concentrados enriquecidos.

Tratamento Industrial [2,4,5,6]

Basicamente, o processo industrial simplificado consiste em separar a monazita a partir da areia monazítica bruta, por processos físicos e mecânicos seguindo-se um ataque químico alcalino com hidróxido de sódio para a separação do tório, terras raras e urânio e o aproveitamento do fosfato trissódico. Os hidróxidos são lixiviados com ácido clorídrico separando-se as terras raras do urânio e do tório.

Na figura I.1 apresenta-se o esquema das principais fases do tratamento industrial, Nuclemon, São Paulo.

VII - APLICAÇÕES

O campo de aplicações das terras raras é amplo, apresentam muitas áreas que vêm sendo desenvolvidas dia a dia nos países industrializados, com destaque para os Estados Unidos, França, Japão, Alemanha e China, que já dominam a tecnologia de separação dos elementos das terras raras. Dentre essas áreas pode-se enfatizar: química de coordenação, compostos organo-metálicos, compostos luminescentes, catálise, química do estado sólido, química analítica e ambiental, aplicações industriais, biologia e medicina.

Recentemente, a descoberta de uma cerâmica à base de ítrio, bário, cobre e oxigênio ($YBa_2Cu_3O_x$), que apresentou supercondutividade a uma temperatura de $92^{\circ}K$, viabilizando a utilização econômica da supercondutividade, gerou uma grande euforia no meio científico e industrial, haja visto a variedade de aplicações importantes que facilitarão a vida no futuro.

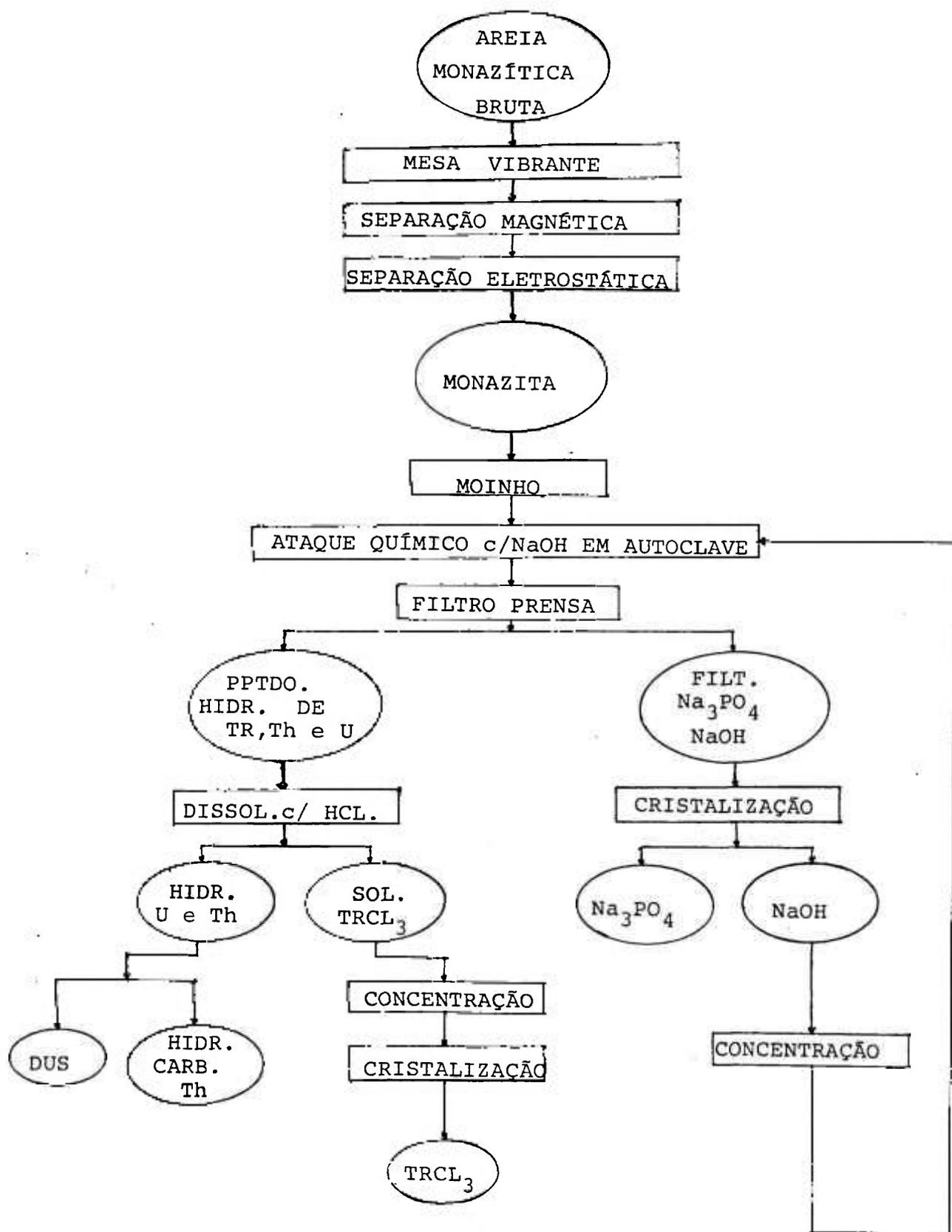


Figura I.1 - Esquema das principais fases do tratamento industrial da monazita na APM, São Paulo ⁽⁵⁾.

É comum acreditar-se que o consumo de terras raras é grande. Essa crença surge do crescimento de artigos técnicos e científicos que descrevem novas e crescentes aplicações, tais como fósforos para lâmpadas tricromáticas e novos imãs permanentes baseados em neodímio/ferro/boro, além da demanda já estável na área de catalizadores, vidros, cerâmicas e metalurgia, que há muito faz uso dos óxidos de terras raras. No entanto, o consumo de terras raras é ainda pequeno comparado com o consumo de outros materiais inorgânicos [7].

Entre 1970 e 1983 houve um crescimento médio de consumo da ordem de 4,3% por ano. Na figura I.1 apresenta-se o consumo de terras raras neste período [7].

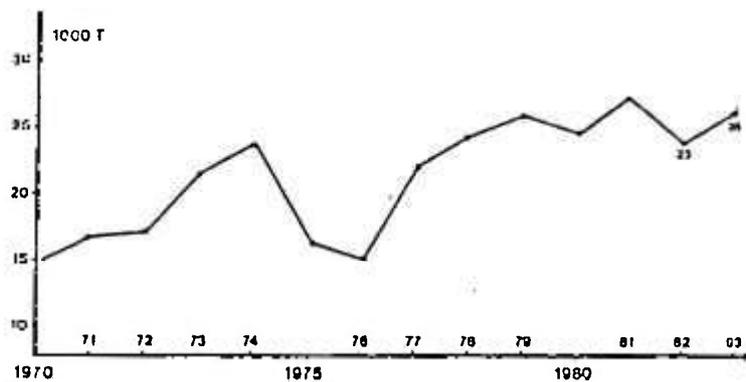


Figura I.1 - Consumo mundial de terras raras
(1000 ton. R_2O_3 /ano)

Atualmente, a indústria de terras raras abastece dois grupos muito diferentes de mercado: 1- Catalisadores, metalurgia, vidro e cerâmicas, e 2- Fósforos, magnetos, vidros especiais e cerâmicas finas. O primeiro grupo constitui-se em 96% em peso do uso de terras raras. A taxa de crescimento por ano está na faixa de 4-5%. O consumo é geralmente na forma de concentrados ou compostos. Constitui-se em um grande mercado para as terras raras cêricas. O segundo grupo consome os restantes 4%. A taxa de crescimento vem sendo maior que 15% ao ano. Exige elementos puros e terras raras ítricas, sendo o consumo de cêricas baixo.

Na tabela I.4 apresentam-se alguns usos das terras raras estabelecidas ou em desenvolvimento na área industrial [7,8,9,10,11,12).

TABELA I.4 - USOS ESTABELECIDOS OU EM DESENVOLVIMENTO PARA AS TERRAS RARAS.

<u>Aplicação</u>	<u>Elementos ou compostos de TR</u>
Suporte de catalisador	Ln_2O_3
Catalisador de oxidação	CeO_2
Catalisador de craqueamento	Ln
Polimento de vidro	Toda mistura de terras raras Mistura de terras raras cêricas
Corantes de vidro	Ce, Pr, Nd e Er
Descolorantes de vidro	Compostos ricos em cêrio
Revestimentos de proteção	Y, Y_2O_3 , Ln_2O_3
Sensores	Y_2O_3
Condutores	Y_2O_3
Condutores eletrônicos	La
Resistores	Ln
Emissor de elétron	La
Capacitores dielétricos	Nd, La
Termistores	La, Y
Varistores	Pr_6O_{11}
Armazenadores de informação	Gd
Lasers	Nd, Sm, Er, HO
Fósforos	Y_2O_3 , Eu, Ce, Tb, La, Tm
Lentes de vidro	La
Transparência aos Raios-X	La, Y_2O_3 , La_2O_3
Controle de radiação	Ce
Absorvedor de ultravioleta	Ce
Antireflexão	Pr_6O_{11} , Ln
Microondas	Y, Ln
Magnetos permanentes	Sm, Nd
Absorvedores de nêutrons	Eu, Gd
Resistência mecânica a altas temperaturas (partes estruturais, ferramentas para cortes, materiais resistentes a desgaste)	Y_2O_3 , Ln_2O_3
Super-refratários	Ce, Y
Alta resistência	Y, Ce, Er, Nd
Granadas	Y_2O_3

VIII - BIBLIOGRAFIA

- [1] SINHA, S.P. Europium. New York, Springer-Verlag, 1967.
- [2] AMORIM, H.A.L. Notas de aulas de curso de pós-graduação. I: Tório e terras raras. II: Plutônio. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1977.
- [3] MOELLER, T. Periodicity and the lanthanides and actinides. J. Chem. Educ., 47:417-23, 1970.
- [4] ZINNER, L.B. Produção e aplicação das terras raras, um campo pouco explorado no Brasil. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981, São Paulo, ACIESP, 1982, p.119-39 (Publicação ACIESP, 36-I).
- [5] UMEDA, K. Separação de elementos das terras raras individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea e de troca iônica. São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Univ. São Paulo). (IED-DT-20).
- [6] KRUMMOLZ, P. Aspectos da industrialização da monazita. Bol. Assoc. Bras. Met., 5(17):545-50, 1949.
- [7] FALCONNET, P. The economics of rare earths. J. Less-Common Met., 111:9-15, 1985.
- [8] KILBOURN, B.T. The role of the lanthanides and Yttrium in advanced engineering and high-technology ceramic. J. Less-Common Met., 111:1-8, 1985.
- [9] YOLDJIAN, G. The use of rare earths in ceramics. J. Less-Common Met., 111:17-22, 1985.
- [10] SAUVION, G.N. & DUCROSS, P. Catalysis: A growing market for rare earths. J. Less-Common Met., 111:23-35, 1985.

- [11] MAESTRO, P. Rare earths and color: properties and industrial applications. J. Less-Common Met., 111:43-8, 1985.
- [12] ORMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. J. Less-Common Met., 111:49-69, 1985.

CAPÍTULO II

ALGUNS ASPECTOS DA SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

- I - Introdução
- II - Cristalização e precipitação fracionada
- III - Óxido-redução
- IV - Formação de complexos e precipitação
- V - Extração por solventes
- VI - Troca iônica
- VII - Bibliografia

I - INTRODUÇÃO

Os elementos constituintes das terras raras apresentam uma acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a separação de cada um deles. A cristalização e precipitação fracionada, a oxido-redução, a formação de complexos e a precipitação posterior constituíram-se em alguns dos mais aplicados processos clássicos para a separação desses elementos.

Tais processos, embora de ampla aplicação industrial, devido as suas limitações, ficaram obsoletos, à medida em que foram aparecendo processos mais eficientes, como a troca iônica e a extração por solventes. No entanto, alguns ainda sobrevivem, como a oxido-redução e precipitação posterior, devido a sua utilidade e facilidade.

Em geral, na indústria, usam-se métodos associados, explorando-se as suas vantagens, predominando fatores econômicos e tecnológicos. Esses fatores variam de um país para outro. A tecnologia de separação das terras raras constitui-se atualmente em um tema reservado, que a mantém protegida nos países industrializados que já resolveram o problema da separação individual, sendo que hoje este tipo de conhecimento está quase que exclusivamente em mãos da indústria particular. No entanto, percebe-se que a separação é geralmente realizada por extração com solventes, especialmente sintetizados para a finalidade e não disponíveis comercialmente. O refino final para a obtenção de terras raras de alta pureza é feito por troca iônica.

A seguir, discutem-se brevemente os principais métodos usados na separação das terras raras.

II - CRISTALIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

Embora os elementos constituintes das terras raras apresentem propriedades semelhantes, existe entre eles alguma diferença, o que lhes confere individualidade como elemento. Essas diferenças, quando exploradas, podem levar a um método de separação.

Na cristalização e precipitação fracionadas consideram-se as leves diferenças de solubilidade dos compostos de terras raras. A solubilidade cresce com o aumento do número atômico e decresce com o aumento da temperatura.

Hopkins e Balke [1] e Vickery [2] isolaram o lantânio por precipitação com amônia.

Umeda e Abrão [3] usaram a precipitação fracionada homogênea para a separação das terras raras em grupos, gerando amônia diretamente na solução por hidrólise de uréia, à temperatura de 90°C. Obtiveram ótimos fracionamentos em grupos e o isolamento do lantânio.

A precipitação das terras raras leves por sulfatos duplos [4] e a cristalização fracionada de nitratos duplos [5] também foram bastante usadas na separação do lantânio ou para fracionamentos em grupos, inclusive industrialmente.

III - OXIDO-REDUÇÃO

Algumas terras raras mudam facilmente de grau de valência, adquirindo propriedades diferentes. A exploração desse fato permite algumas separações de grande utilidade.

O cério (III) é facilmente oxidado a cério (IV). No estado de oxidação (+4) torna-se mais facilmente hidrolizável que as outras terras raras, sendo melhor separado (6). O processo ainda é utilizado em separações industriais. No capítulo IV descreve-se a otimização da oxidação do cério e sua precipitação no sistema $H_2O_2/NH_4OH/ar$. O európio é facilmente reduzido ao estado de oxidação (+2). O Eu(II) forma sulfato insolúvel, podendo ser separado por coprecipitação com sulfato de bário ou sob a forma de amálgama.

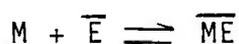
IV - FORMAÇÃO DE COMPLEXOS E PRECIPITAÇÃO

Trata-se de um aperfeiçoamento dos processos que usam a precipitação fracionada. Consiste em uma tentativa de se melhorar a separação individual por associação de um agente complexante para competir com a solubilidade. As constantes de estabilidades dos complexos têm também suas diferenças de um elemento para outro, que dependem da espécie formada e das condições da solução.

Marsh [7] usou EDTA e Na_2SO_4 na separação de terras raras leves e pesadas para concentrar as pesadas na solução. Usou também a adição de Cu (II) junto com o EDTA para melhorar o enriquecimento das pesadas.

V - EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A técnica de extração por solventes [8] baseia-se na reação de equilíbrio em que um metal em uma fase aquosa é transferido para uma fase orgânica. A reação, de um modo muito simplificado, pode ser descrita pela equação seguinte:



onde, M significa o metal, \bar{E} o agente extrator e \overline{ME} o complexo do metal com o agente extrator na fase orgânica.

A aplicação à separação das terras raras é muito interessante porque se pode explorar a seletividade preferencial dos vários elementos do grupo de uma fase para outra, em um processo contínuo líquido-líquido, em equilíbrio.

O processo de extração por solvente, de um modo geral, apresenta duas etapas bem definidas. A primeira, chamada de extração, requer que a posição de equilíbrio da reação seja favorecida para a direita. Na segunda, chamada de reextração, ou melhor, de reversão, a posição de equilíbrio da reação é favorecida para a esquerda, isto é, o metal, na fase orgânica é transferido para a fase aquosa.

A aplicação da técnica, embora pareça muito fácil, pode tornar-se extremamente complexa, como na separação individual dos elementos das terras raras, por necessitar de um número muito grande de estágios de equilíbrio. No entanto, a separação é viável e muito usada em escala industrial, atualmente.

VI - TROCA IÔNICA

O processo de troca iônica é amplamente descrito no Capítulo V deste trabalho.

VII - BIBLIOGRAFIA

- [1] HOPKINS, B.S. & BALKE, C.W. The purification and atomic weight of yttrium. J. Am. Chem. Soc., 38:2332-48, 1916.
- [2] VICKERY, R.C. The separation and purification of lanthanum. Part I. Hydroxide precipitation. J. Chem. Soc., 2506-8, 1949.
- [3] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Separação dos elementos lantanídios individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975 (IEA-Pub-315).
- [4] MOELLER, T. & KREMERS, H.E. Observation on the rare earths. Double sodium sulfate precipitation for separation terbium and yttrium earths. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17:44-5, 1945.
- [5] MOELLER, T. Chemistry of lanthanides. New York, Van Nostrand Reinhold, 1963.
- [6] QUEIROZ, C.A.S.; SOOD, S.P.; ABRÃO, A. Separação do cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-11, nov., 1981. São Paulo, 1982. p.200-24. (Publicação ACIESP, 36-I).
- [7] MARSH, J.K. The separation of the lanthanons with the aid of ethylenediamine-tetra-acetic acid (Enta Acid). Part IV. Sodium lanthanon sulphate precipitation from sodium lanthanon Enta solution. J. Chem. Soc.,: 4804-11, 1952.
- [8] RITCEY, G.M. & BROOK, A.W. Solvent extraction. New York Elsevier, 1979. pt. 1.

CAPÍTULO III

ALGUNS ASPECTOS DO CONTROLE ANALÍTICO APLICADO AO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

- I - Introdução
- II - Métodos via úmida
- III - Métodos instrumentais
 - III.1 - Espectrofotometria de absorção molecular
 - III.2 - Polarografia convencional
 - III.3 - Voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio
 - III.4 - Espectrografia óptica de emissão
 - III.5 - Espectrometria por plasma de argônio (ICP)
 - III.6 - Espectrofluorimetria
 - III.7 - Espectrofotometria por absorção atômica com chama (AAC)
 - III.8 - Espectrofotometria por absorção atômica com forno de grafita (AAFG)
 - III.9 - Fluorescência de raios X
 - III.10 - Análise por ativação neutrônica
 - III.11 - Espectrometria de massa
 - III.12 - Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)
- IV - Experimental - Técnicas e Métodos aplicados ao controle analítico dos vários processos estudados e alguns óxidos de alta pureza.
 - IV.1 - Determinação gravimétrica das terras raras totais
 - IV.2 - Determinação do teor de cério por iodometria
 - IV.3 - Padronização do H_2O_2
 - IV.4 - Confeção das curvas de eluição
 - IV.5 - Técnicas usadas no controle dos óxidos puros
 - IV.6 - Determinação de neodímio, praseodímio, samário, hólmio e érbio por espectrofotometria de absorção molecular
 - IV.7 - Determinação de európio por polarografia convencional
 - IV.8 - Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio
 - IV.9 - Determinação de cério por espectrofluorimetria
 - IV.10 - Determinação de Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm e Yb por absorção atômica com forno de grafita.

- IV.11 - Determinações espectrográficas
- IV.12 - Determinações por plasma de argônio
- IV.13 - Determinações por análise por ativação neutrônica
- IV.14 - Determinações de gadolínio por espectrofluorimetria
- IV.15 - Determinação de Sm, Eu, Tb, Dy e Y em matriz de gadolínio por absorção atômica (AAFG)
- IV.16 - Determinação de Ho, Dy, Y, Eu, Sm e La em matriz de gadolínio e samário por plasma de argônio (ICP)

V - BIBLIOGRAFIA

I - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão sucinta dos principais métodos analíticos estabelecidos para o estudo dos vários processos relatados nos capítulos posteriores. Discutem-se várias técnicas analíticas chamando-se atenção para o uso daquelas mais simples e à disposição do pesquisador.

Durante todo o desenvolvimento desta dissertação uma preocupação se fez constante: o controle analítico. Sem este apoio o pesquisador não faz qualquer progresso no fracionamento, ficando simplesmente perdido.

Os métodos e técnicas aplicados nos vários experimentos foram, em geral, adaptados da literatura. No entanto, em paralelo, desenvolveram-se métodos por várias técnicas analíticas para melhorar esse controle, principalmente no que se refere à determinação de impurezas em óxidos puros de terras raras, assunto muito pouco abordado na literatura. Embora na programação das metas não fosse almejado essa profundidade, tais métodos, logo que padronizados, foram imediatamente aplicados ao controle de óxidos puros obtidos neste trabalho, dando uma contribuição especial a esta dissertação. Inclusive aqui o controle dos óxidos de lantânio, neodímio, samário e gadolínio de alta pureza. Para os óxidos dos outros lantanídeos espera-se ainda a padronização de métodos.

II - MÉTODOS VIA ÚMIDA

No desenvolvimento do processo deu-se muita importância aos métodos via úmida clássicos. Embora, às vezes, possam ser demorados, constituem-se, por outro lado, geralmente, em métodos baratos, fáceis, precisos e exatos.

Todavia, a aplicação desses métodos ao controle das terras raras individuais é muito limitado. Os elementos lantanídeos têm propriedades físicas e químicas bastante semelhantes, o que se torna um problema para a determinação de um elemento em presença do outro.

A gravimetria [1] é usada para a determinação das terras raras totais. A facilidade de oxidação do cério (III) a cério (IV) é explorado para a determinação deste elemento por volumetria (2). Usa-se também a titulação volumétrica (3) para a determinação de elementos isolados, que pode estar associada a um agente complexan

te (4) como por exemplo, o EDTA.

III - MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Os métodos instrumentais, devido à maior sensibilidade, viabilizam o desenvolvimento da química analítica das terras raras. De um modo geral, as técnicas analíticas instrumentais usadas no controle das terras raras são: espectrofotometria de absorção molecular, polarografia convencional, voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, espectrografia óptica de emissão, plasma de argônio (ICP), espectrofluorimetria, absorção atômica (com uso de chama ou forno de grafita), fluorescência de raios X, análise por ativação neutrônica, espectrometria de massa e cromatografia líquida a alta pressão (HPLC).

A escolha da técnica está geralmente relacionada à sensibilidade, ao custo da análise, à amostra, ao objetivo da análise e às interferências.

Técnicas muito sensíveis são usadas para a determinação de baixas concentrações de elementos. Muitas diluições introduzem grandes erros nos resultados. Técnicas caras, como por exemplo, o plasma (ICP) ou a absorção atômica com forno de grafita, só se tornam viáveis para a rotina de muitas análises, que acabam compensando o alto custo, ou, até dando lucros, devido a rapidez nos resultados e a simultaneidade das análises. Em relação às terras raras, porém, deve-se dar muita atenção à padronização dos métodos para se evitar falsos resultados, que são muito comuns e frequentes.

III.1 - Espectrofotometria de absorção molecular

Trata-se de uma técnica muito útil ao controle do fracionamento das terras raras. É aplicada rotineiramente à determinação do teor de neodímio, praseodímio, samário, hólmio e érbio na faixa de comprimento de onda do visível. A determinação baseia-se na medida das bandas de absorção de suas soluções aquosas [5]. Em geral, usa-se o meio levemente ácido clorídrico ou perclórico. O excesso de acidez evita a hidrólise dos sais de terras raras.

A limitação da técnica consiste na intensidade das bandas de absorção, as quais devem ser suficientemente intensas para medidas com boa precisão.

As bandas de absorção analíticas devem também estar livres de interferências, ou que a interferência possa ser facilmente eliminada.

Outras terras raras, como por exemplo, gadolínio e tório, também podem ser determinados. Banks e Klingman [6] estudaram as bandas analíticas das terras raras pesadas em meio perclorato, observando a interferência do cério na determinação do gadolínio. A absorvidade molar do cério é duas vezes maior que a do gadolínio. Lépine e colaboradores [7] determinaram gadolínio em soluções concentradas de $Gd(NO_3)_3$ em 272,8 nm, eliminando a interferência do nitrato por uso de artifício matemático. O ânion nitrato absorve fortemente na região do ultravioleta, constituindo-se, portanto, em uma grande interferência nesta região. Onstott e Brown [8] discutem a viabilidade da técnica para a determinação do tório, determinando-o em soluções de perclorato e cloretos.

Umeda e Abrão [9] determinaram cério em cloretos mistos de terras raras em meio perclórico. Onish e Banks [10] determinaram microquantidades de cério com thenoyltrifluoroacetona. Reddy [11] usou "solochrome black 6 B" para a determinação de microquantidades de cério.

Abu-Zuhri e Abedul-Itadi [12] determinaram lantânio com 1-(2-pyridylazo-2-naphthol).

Os métodos desenvolvidos para os elementos mencionados por esta técnica são fáceis, rápidos, precisos e exatos.

Apresenta-se na tabela III-1 uma relação de picos, correções de interferências e fatores de concentração determinados por Stewart e Kato [5] que servem até hoje de base para determinações das terras raras por esta técnica.

III.2 - Polarografia convencional

Brill e Federgrün [13] usaram a polarografia convencional para o acompanhamento do európio no processo de produção de terras raras da antiga Orquima, hoje Nuclemon, indústria de produção de terras raras no Brasil. A determinação explora a facilidade de redução do Eu (III) a Eu (II), em meio NH_4Cl 0,1 M como eletrólito suporte, onde a onda do európio é reversível, como observado anteriormente por Laitinen e Taebel [14].

TABELA III.1 - RELAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS.

Elemento	λ max. ($m\mu$)	ϵ	Elementos interferentes	Picos interferentes ($m\mu$)
Ce	253 296	755 26	desprezível desprezível	- -
Pr	444,0 482,5	10,1 4,1	Sm Ho Er Nd Sm Ho Er	401,3 536,5 523,5 575,5 401,6 536,5 523,5
Nd	590 575,5 742,5	1,95 6,34 6,22	Nd Pr Dy	575,5 444 911
Nd	869 522,3	3,10 3,74	Dy Er	911 523,5
Sm	401,6 1250 1095	3,30 2,19 2,00	Eu Dy Dy Tm Dy	384,3 911 911 682,5 911
Eu	394,5	2,90	Sm Dy Ho	401,6 911 536,5
Gd	272,7 275,6	3,16 1,90	ver (5) ver (5)	
Tb	219	374	ver (5)	
Dy	911 1102	2,40 1,80	Yb Ho Sm	978 536,5 401,6
Ho	536,5	4,55	Er	523,5
Ho	416,1 641	2,52 3,04	Sm Er Tm	401,6 523,5 682,5
Er	523,5 379,3 654	3,55 6,66 2,04	Nd Dy Eu Ho Tm Nd	575,5 911 394,3 536,5 682,5 575,5
Tm	682,5 781	2,36 1,00	Nd Nd Dy	575,5 575,5 911
Yb	973 950	2,10 0,77	Er Dy Dy Sm	523,5 911 911 401,6

Os trabalhos de Kolthof e Lingane [15] mostram ondas para todos os elementos das terras raras em meio NH_4Cl . Observa-se, porém, que somente as ondas de európio e itérbio apresentam uma boa definição para uso analítico.

Em eletrólitos suportes comuns o Eu^{3+} é reduzido polarograficamente a Eu^{2+} . O potencial de meia onda é $E_{1/2} = -0,67 \text{ V} \times \text{ECS}$ (eletrodo de calomelano saturado).

Não foram encontrados trabalhos analíticos por polarografia convencional para o itérbio.

Recentemente, Xiaoxia e colaboradores [16] propuseram a determinação de Eu e Yb via onda catalítica. Para o európio o limite de detecção alcançou $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ e para o itérbio $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

III.3 - Voltametria com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio

Carvalho e Abrão [17] padronizaram métodos para a determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. Eles usaram NH_4Cl e EDTA como eletrólitos suportes. Para os dois eletrólitos conseguiram uma boa resolução da onda polarográfica. Os métodos propostos são altamente sensíveis. O limite de detecção alcançado usando NH_4Cl como eletrólito suporte foi de $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ em Eu e 10^{-6} M Eu para o EDTA. Em ambos os casos, a sensibilidade desta técnica é maior que aquela alcançada na polarografia convencional.

Itérbio e samário também apresentam redução ao estado de oxidação +2 no eletrodo de mercúrio. Porém, para os dois elementos, a sensibilidade cai, em relação ao európio.

Carvalho e Abrão [18] estudaram um método para a determinação simultânea e direta do európio e itérbio para aplicação a concentrados de terras raras e determinação de traços destes elementos em óxidos de terras raras de alta pureza. O limite de determinação alcançado para o európio foi de 10^{-6} M e para o itérbio de 10^{-5} M . Neste trabalho usaram uma solução de NH_4Cl 0,1 M como eletrólito suporte. Verificaram que a presença de cério em altas concentrações reduz a onda do itérbio. Ainda realizaram testes para a determinação de samário, também simultaneamente, porém, a onda do samário não foi obtida antes da descarga do hidrogênio.

Os métodos eletroquímicos citados são fáceis, rápidos, bastante precisos e exatos.

III.4 - Espectrografia Óptica de Emissão

A espectrografia óptica de emissão constitui-se na técnica mais empregada para o controle de impurezas em óxidos de terras raras usados como padrões espectrográficos, de pureza entre 99,9% e 99,99%, segundo o certificado de garantia proveniente da "Johnson Matthey Chemicals Limited", Porém no certificado não constam detalhes do método usado.

Brito [19] estudou um método espectroquímico para a determinação de Gd, Sm, Dy, Eu, Y, Yb, Tm, e Lu em compostos de tório, analisando os elementos lantanídicos após a separação do tório no sistema celulose - HNO_3 - éter.

Friedman [20] padronizou um método para a determinação de Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Y em óxido de lantânio, Gd, La, Dy, Sm, Y, e Nd em óxido de cério e La, Sm, Dy, Y e Eu em óxido de neodímio. O método consiste na excitação da amostra em arco de corrente contínua. A amostra é constituída em partes iguais de óxidos dos lantanídios e grafita em pó. Evitou-se a formação de bandas de cianogênio usando-se um dispositivo capaz de controlar a atmosfera na região da coluna do arco. O método vem sendo melhorado por Lordello e colaboradores para a determinação de todas as terras raras como impurezas em matrizes. Na tabela III.2 apresenta-se uma relação das linhas analíticas usadas por Friedman. A tabela III.3 mostra os limites de detecção e a escala útil de análise. O erro total encontrado para as matrizes estudadas esteve sempre abaixo de 50%, para todos os elementos estudados, o que segundo McFarren [21] estabelece a sua aceitação.

III.5 - Espectrometria por Plasma de Argônio (ICP)

A técnica de determinação em plasma de argônio é útil para a análise de traços e vem sendo aplicada à determinação das terras em aço e amostras mineralógicas [22, 23]. No entanto, segundo Ishii e Satosh [24] esta técnica não apresenta seletividade satisfatória para o trabalho com terras raras. Para melhorar a seletividade, estes pesquisadores sugerem a espectrometria derivada (Inductively Coupled Plasma Emission Derivative Spectrometry, ICPEDS). Deste modo padronizaram a determinação de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em óxidos puros de lantânio, conseguindo alcançar a faixa de pureza de 99,99%, o que significa um considerá

TABELA III.2 - LINHAS ANALÍTICAS DOS ELEMENTOS E DAS MATRIZES, COM AS RESPECTIVAS LINHAS DE FERRO UTILIZADAS NA CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO FOTOGRÁFICA [20].

Linha de Fe(Å)	Linhas da Matriz e dos Elementos (Å)		
	La ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃
3306,35	La 3349,70 Gd 3350,52	Ce 3396,72 La 3380,91 Gd 3362,23	Nd 3410,25 La 3380,91 Gd 3422,47
3640,39	La 3596,50 La 3728,90 Dy 3531,70 Sm 3568,27 Y 3710,30	Ce 3596,73 Dy 3531,70 Sm 3592,60 Y 3633,12	Nd 3659,94 Dy 3645,41 Sm 3693,99 Y 3633,12
3887,05	La 3939,90 Eu 3907,10 Pr 3908,43	Ce 3929,26 Dy 3944,70	Nd 3926,62 Eu 3930,48
4109,80		Ce 4063,92 Nd 4061,09	

TABELA III.3 - LIMITES DE DETECÇÃO E ESCALA ÚTIL DE CONCENTRAÇÃO PARA CADA ELEMENTO LANTANÍDICO, SEGUNDO OS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO (20).

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

rável aumento de sensibilidade para a técnica. Uma das características do ICPEDS consiste na ausência de interferências químicas e físicas. Entretanto, as linhas analíticas devem ser escolhidas com muito cuidado, devido a abundância de espectros das várias terras raras.

Foi achado que somente as linhas do disprósio, hólmio e itérbio são levemente sujeitas à interferência espectral do lantânio. Na tabela III.4 apresenta-se o controle de impurezas, constituídas dos vários elementos lantanídeos, em óxidos puros de lantânio, com purezas variando de 99% a 99,9% e algumas amostras sintéticas.

Reino e Lordello [25] vêm acompanhando a pureza dos óxidos de terras raras produzidos no IPEN-CNEN/SP por ICP, sem o artifício proposto por Ishii e Satoh, aplicando a técnica de determinação de Sm, Eu, La, Gd, Dy, Pr, Ho, Nd, Tb e Y em óxidos de lantânio, samário e gadolínio, podendo garantir o grau de pureza desses óxidos até 99,6%.

III.6 - Espectrofluorimetria

Cazotti e Abrão [26] determinaram cério em matriz de tório, da ordem de 0,01 ppm Ce/Th, em solução de cloreto e perclorato. Estudaram a determinação de Tb, Eu e Gd nesta mesma matriz, alcançando até 50 µg Tb/gTh, 80 µg Eu/gTh e 200 µg Gd/gTh.

Em outro trabalho, Cazotti e Abrão [27] fizeram uso de ativadores de fluorescência sólidos para a determinação de traços de Dy, Eu, Sm, Tm, Er, Ho, Tb, Pr e Gd em urânio. As terras raras foram separadas e pré-concentradas em colunas de alumina. Dy, Eu, Sm, Tm, Er e Ho foram excitados em matriz de Y_2O_3 . Os limites de determinação para os elementos analisados no urânio foram (µg de Ln_2O_3/gU):

Dy: 0,0005; Eu: 0,001; Sm: 0,001; Tm: 0,0005; Er: 0,02 e Ho: 0,1; em matriz de Y_2O_3 . Tb: 0,0005; Pr: 0,5 e Gd: 2,0 em Y_2O_3 . O Cério não fluoresce nestas matrizes, mas em meio ácido pode-se determinar 0,002 µg Ce/gU.

Segundo Sinha [28], os espectros dos lantanídeos tripositivos, obtidos com amostras no estado sólido, ou em solução, são devidos às transições proibidas que ocorrem dentro da configuração 4f, surgindo de interações eletrostáticas e magnéticas entre os

TABELA III.4 - DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS EM La_2O_3 e amostras sintéticas por ICPEDS [24].

Ln (ppm)	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy*	Ho*	Er	Tm	Yb*	Lu
λ A ⁰														
Amostra	3710,30	4040,76	4143,11	4303,53	3568,21	3819,17	3549,37	3509,17	3531,70	3456,00	3372,72	3761,33	3289,37	2619,37
1	< 1	< 10	< 40	< 10	< 10	< 2	< 5	< 4	< 5	< 2	< 2	< 5	< 1	< 1
2	< 1	38	< 10	22	< 10	< 2	5	< 4	< 5	< 2	< 2	< 5	< 1	< 1
3	< 1	< 10	< 10	< 10	< 10	< 2	< 5	< 4	< 5	< 2	< 2	< 5	< 1	< 1
4	83	85	92	84	76	80	80	49	38	40	38	41	39	40
			80 ⁺					45 [†]						
5	101	99	128	103	90	102	97	113	101	95	97	100	95	97
			104 ⁺					106 [†]						

1= La_2O_3 99%; 2= La_2O_3 99,9%; 3= La_2O_3 99,99%.

4= Y-G = 80 ppm; Tb-Lu = 40 ppm. (amostra sintética)

5= Y- Lu= 100 ppm. (amostra sintética)

* corrigido para interferência de lantânio

+ corrigido para interferência de Ce, Dy e Er

† corrigido para interferência de Sm e Yb.

elétrons f.

Em solução, por formação de complexos, também é possível o fenômeno da hipersensibilidade para os elementos lantanídicos. Sinha [28] investigou os espectros de fluorescência para os carbonatos complexos de lantanídios em meio aquoso.

Dantas e Abrão [29] estudaram a determinação das terras raras complexadas com carbonato e fazem uma comparação com os espectros obtidos em meio HCl 0,5N. Observaram fluorescência em meio carbonato para Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Tm. O método, porém, não apresentou sensibilidade tão alta quanto aquelas alcançadas com os ativadores sólidos de fluorescência de Y_2O_3 e YVO_4 [27], mas constatou-se um aumento na fluorescência em comparação à dos elementos lantanídicos em HCl 0,5 N. Os níveis conseguidos para as determinações por este método foram: 3,5% de Eu em Sm ou Gd e 5% de Eu em Tb; 3% de Gd em Sm, Tm e Dy e 5% Gd em Nd e Eu; 0,1% de Tb em Dy e Er; 0,5% de Tb em Gd e Ho e 3% de Tb em Eu e Sm; 5% de Dy em Tm, Ho, Gd e Er e 5% de Tm em Ho, Er, Yb, Eu e Dy. Têrbio é o elemento que apresentou maior sensibilidade pela fluorescência em meio carbonato.

III.7 - Espectrofotometria por absorção atômica com chama (A.A.C.)

A chama foi o primeiro meio usado para a atomização de amostras em espectrometria de absorção atômica. Porém, a maior sensibilidade analítica e a necessidade do uso de menores quantidades de amostra levaram ao desenvolvimento de atomizadores eletrotérmicos para uso alternativo. No entanto, a técnica por chama ainda é competitiva e pode ser aplicada à análise dos elementos lantanídicos, apesar da baixa resposta, quando artifícios adequados são associados ao procedimento para aumentar a sensibilidade.

A escolha da chama está relacionada à temperatura ótima de atomização da espécie química.

Elementos com baixo potencial de ionização requerem chamas menos energéticas, enquanto que chamas mais energéticas são necessárias para elementos com alto potencial de ionização. No entanto, é desejável que em absorção atômica a temperatura favoreça a atomização, produzindo o maior número possível de átomos no estado fundamental e desfavorecendo a ionização.

O espectro das terras raras foi estudado por vários pesqui

sadores [30,31,32]. A atomização com chama foi obtida pela combustão de diversos tipos de mistura de gases: oxigênio e hidrogênio, ar e hidrogênio, ar e acetileno. O principal problema encontrado foi sempre o baixo rendimento da atomização. O caráter refratário das terras raras e conseqüentemente o seu alto potencial de ionização exigem uma chama altamente energética.

Temperaturas tão altas quanto 2500°C são necessárias para se obter um rendimento na atomização que viabilize a determinação. Amos e Willis [33], usando uma mistura de óxido nitroso e acetileno, mostraram a possibilidade de se produzir átomos livres dos elementos das terras raras, tornando viável a aplicação da absorção atômica por chama à química analítica dos lantanídeos.

A alta energia da chama obtida pela combustão de óxido nitroso e acetileno, além da atomização, provoca a ionização de 35% a 80% dos átomos [34]. Estes íons são perdidos para a determinação, fazendo cair a absorbância.

Para diminuir a ionização dos elementos e conseqüentemente aumentar a sensibilidade, três artifícios têm sido usados: a) Adição de tampão espectroscópico; b) Adição de solventes orgânicos e c) Adições mistas de tampões e solventes.

A- Adição de Tampão Espectroscópico

Consiste na adição de elementos que reprimem a ionização da amostra pelo aumento de densidade eletrônica na chama. O potencial de ionização do tampão é mais baixo do que aquele do elemento a ser determinado [34,35].

Ooghe e Verbeek [34] observaram aumento de sensibilidade na determinação de vários elementos das terras raras em função da concentração de potássio, adicionado como tampão espectroscópico. Aumentando a concentração de potássio numa solução de európio, verificaram que, quando essa concentração é de $1000\ \mu\text{g/mL}$ a $2000\ \mu\text{g/mL}$, a absorbância é cerca de 3,5 vezes maior do que na ausência do potássio. Nas mesmas condições, a absorbância do Sm e Nd aumentam de 2 a 2,5 vezes, e a do La, Pr e Er é de 1,5 a 2 vezes maior do que quando se usam soluções sem potássio. Tb e Gd foram os elementos que tiveram menor aumento de absorbância nas condições descritas. A concentração de potássio acima de $2000\ \mu\text{g/mL}$ teve influência des

prezível.

Ishizuka e Sunahara [36] estudaram o efeito da adição de Li, Na e K na determinação do Tb e Dy, fixando a concentração dos lantanídeos em 300 ppm a 100 ppm, respectivamente, e variando as concentrações dos metais adicionados de 10 a 10000 ppm. Observaram que a absorvância do Dy é sempre maior que a do Tb. A absorvância do Tb diminui quando a concentração dos metais adicionados está na faixa de 0 a 100 ppm. Para concentrações maiores do que 100 ppm a absorvância aumenta significativamente até concentrações de 5000 ppm. Observaram também que a absorvância do Dy aumenta quase linearmente quando a concentração de Na, K ou Li na solução varia de 0 a 500 ppm.

A adição de lantânio [36] também produz o efeito de aumento de absorvância. No caso, porém fica prejudicada a sua própria determinação.

B- Adição de solventes orgânicos

Um outro artifício para o aumento de sensibilidade, amplamente usado em absorção atômica, consiste na adição de solventes orgânicos miscíveis em água. Neste caso, o ganho na absorção depende de fatores como a diminuição da tensão superficial e a menor natureza endotérmica do solvente [37,38,39].

Ooghe e Verbeck [34] e Ishizuka e Sunahara [36] estudaram os efeitos da adição de álcoois no aumento de sensibilidade de algumas terras raras. Observaram o aumento da absorvância do Dy, Ho, Sm, Yb, Nd, Pr, Gd e La em função da concentração de metanol e o efeito da adição de álcoois sobre a absorção do térbio e disprósio. Verificaram o aumento da absorvância do Tb e Dy na presença de metanol, etanol e propanol. A concentração do Dy e Tb nas soluções foi de 100 a 300 ppm, respectivamente. Jaworowski [39] estudou a sensibilidade dos elementos das terras raras, na forma de cloretos, em meio álcool etílico e metílico. No entanto, as sensibilidades alcançadas por Van Loon [40], que usou lantânio como tampão espectroscópico, foram melhores.

C- Adições mistas de solventes orgânicos e tampões espectroscópicos

A adição de tampão espectroscópico, associado ao uso de solventes orgânicos melhora a sensibilidade em relação ao uso iso

lado de um ou de outro.

Gupta [41] padronizou um método para a determinação de Y, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm e Yb em rochas e minerais, usando percloratos em etanol absoluto com 1% de lantânio.

Ooghe e Verbeek [34] verificaram a sensibilidade dos lantanídeos em metanol e tampão espectrográfico de sódio e potássio, chegando a resultados semelhantes aos de Gupta [41] e melhores que os de Jaworowski [39] e Van Loon [40].

A tabela III.5 mostra as condições de trabalho usadas por Ooghe e Verbeek e a sensibilidade alcançada para os vários lantanídeos [34].

TABELA III.5 - CONDIÇÕES ÓTIMAS DE TRABALHO E SENSIBILIDADE PARA OS LANTANÍDIOS POR ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA

Elemento	Y (n.m)	Sensibilidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$ 1%)	Limite de Detecção ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
La	550,13	14,8	2,5
Pr	495,14	12,7	5,0
Nd	492,45	3,2	0,7
	463,42	4,6	1,0
Sm	429,67	2,5	0,8
Eu	459,40	0,17	0,05
Gd	407,87	9,3	3,0
Tb	432,65	6,6	2,0
Dy	421,17	0,60	0,3
Ho	410,38	0,54	0,1
Er	400,80	0,41	0,1
Tm	371,79	0,27	0,1
Yb	398,80	0,090	0,02

A tabela III.6 apresenta as sensibilidades para a determinação dos lantanídeos alcançadas por Gupta [4], Jaworowski [39] e Van Loon [40].

TABELA III.6 - COMPARAÇÃO ENTRE AS SENSIBILIDADES OBTIDAS POR GUPTA, JAWOROWSKI E VAN LOON.

Elemento	λ (nm)	Sensibilidade (ppm 1% absorção)		
		Gupta [41]	Jaworowski [39]	Van Loon [40]
Y	410,24	3,2	4 ⁺	1,8
Nd	492,45	9,4	20 [*]	‡
Sm	429,67	7,6	20 ⁺	‡
Eu	459,40	0,35		
Dy	421,17	0,40	4 ⁺	1,0
Ho	410,38	0,67	‡	2,0
Er	400,80	0,46	2 [*]	0,8
Tm	371,79	0,21	‡	1,0
Yb	398,80	0,07	‡	0,3

* Cloreto em 80% de álcool etílico

+ Cloreto em 80% de álcool metílico

‡ Não determinado.

OUTROS FATORES

Aparelhos (queimadores, nebulizadores, monocromadores), lâmpadas (tempo de uso), mistura de gases, altura do queimador (ajuste da zona analítica) constituem-se também em fatores importantes que influenciam a sensibilidade.

Thomerson, D.R. e Price, W.J. [42] analisaram as terras raras em dois modelos diferentes de espectrofotômetros de absorção atômica e concluíram que os parâmetros dependem mais do lantanídeo, devendo ser ajustado individualmente.

Gupta [43] conseguiu um fator de até 1,5 no aumento de sensibilidade de alguns lantanídeos, mudando a técnica de injeção da amostra na chama.

Interferência

O conhecimento dos íons que acompanham as terras raras constitui-se em um fator muito importante na padronização do método analítico para a sua determinação. Íons como Fe, K, Mg, Na, Mn, Ca, Ti, Al e Zr podem aumentar ou diminuir a absorção das terras raras [36,40,41].

A determinação de lantanídeos nas próprias terras raras é pouco mencionada na literatura.

Gupta [41,43] analisou amostras sintéticas e materiais de referência para desenvolver métodos para a determinação de lantanídeos em rochas e minerais. Os resultados mostraram que a interferência interelementar dentro do grupo das terras raras é desprezível. De acordo com Ishizuka e Sunahara [36] a interferência interelementar depende da concentração dos elementos das terras raras na matriz. A interferência da matriz não foi mencionada. O estudo mostra o efeito da presença dos demais lantanídeos sobre a absorção do tório e disprósio. O trabalho estende-se aos efeitos da adição de ácidos inorgânicos (HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 e H_3PO_4) sobre a absorção do tório e disprósio. Os resultados mostram aumento ou diminuição da absorbância do elemento em função da molaridade do ácido.

III.8 - Espectrofotometria por absorção atômica com forno de grafita (AAFG)

Os atomizadores eletrotérmicos [44] melhoram a sensibilidade da técnica de espectrofotometria de absorção atômica de um fator 10^3 , na prática, em relação à chama. Teoricamente, supondo-se que a atomização eletrotérmica seja tão eficiente quanto aquela obtida na chama e que a amostra seja totalmente vaporizada antes de haver uma perda significativa de átomos no atomizador, o aumento de sensibilidade para uma amostra de $100 \mu\text{L}$ seria de um fator 10^6 . Essa diferença entre fatores práticos e teóricos indica a possibilidade de se conseguir ainda melhores resultados por otimização de fornos, partes elétrica e eletrônica.

Além da vantagem do aumento de sensibilidade podem-se citar outras, como o tratamento "in situ", o uso de amostras em pequenas quantidades, segurança maior e possibilidade de se poder analisar materiais radioativos em condições de contenção.

No entanto, todas essas vantagens não descartam o uso de atomização a chama. A aplicação de uma ou outra técnica dependerá da finalidade da análise.

Apesar dos altos limites de detecção alcançados nos atomizadores eletrotérmicos, indicando a técnica para o controle de traços, os limites de determinação dependem da alta resolução dos

monocromadores, principalmente na análise de terras raras em suas próprias matrizes, onde aparecem problemas de interferência espectral.

A principal desvantagem para o uso da técnica no Brasil consiste atualmente na aquisição do tubo de grafita, o qual é importado, encarece demais a análise, que associada aos gastos de manutenção pode inviabilizar a sua aplicação. Tubos de grafita não tratados diminuem bastante a sensibilidade da técnica, aumentando as interferências espectrais e não espectrais [45].

Mazzucotelli e Frache [46] estudaram o comportamento de traços de európio em silicato por AAFG. Não conseguiram determinar o Eu diretamente na solução de silicato, até mesmo por uso do método de adição de padrão. Por separação conjunta das terras raras dos maiores constituintes da amostra, conseguiram a determinação de até 100 Pg de Eu na mistura.

Gupta [47] usou a técnica para a determinação de Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em rochas. Alcançou uma faixa de sensibilidade da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} g, dependendo do elemento, a 2500°C . Apresenta comparações com dados de padrões de rochas internacionais.

Gupta [48,49] também usou forno revestido com tântalo para a análise das terras raras em rochas e materiais de referência. Deste modo conseguiu a determinação do cério por atomização eletrotérmica, com sensibilidade de 5 ng, medido em 567,0 nm a 2600°C . A determinação do cério sempre foi um problema devido a sua baixa sensibilidade tanto por atomização por chama, quanto por atomização eletrotérmica em forno de grafita. Na determinação por chama, o baixo limite de detecção é atribuído à alta ionização dos átomos de cério e à tendência de formar moléculas CeO na fase gasosa. No tubo de grafita observa-se ainda a dificuldade de volatilização do cério devido a formação de seus carbetos ou compostos na interface com a grafita.

A análise de traços de terras raras em matrizes de terras raras consiste em um assunto pouco mencionado na literatura por AAFG.

Modenesi e Abrão [50] aplicaram a técnica à determinação de Dy, Ho, Er, Tm, e Yb em óxidos de ítrio e de praseodímio e à determinação de Gd, Sm, Eu e Dy em compostos de urânio.

Os limites de detecção alcançados para os lantanídeos e ítrio puro estiveram na faixa de 10^{-8} a 10^{-12} g. Na tabela III-7 mostram-se os limites de determinação alcançados para as matrizes de Pr_6O_{11} e Y_2O_3 . Usou-se uma massa de amostra de 1,2 μg .

TABELA III.7 - LIMITES DE DETERMINAÇÃO DOS LANTANÍDIOS E ÍTRIO EM Pr_2O_3 e Y_2O_3 POR EAA- [50]
Massa de Amostra: 1,2 g.

Elemento	Em Y_2O_3 (%)	Em Pr_2O_3 (%)
Y	-	0,50
Pr	8,0	-
Nd	0,10	0,19
Sm	0,23	0,50
Eu	0,004	0,004
Gd	3,5	3,5
Dy	0,06	0,04
Ho	0,05	0,01
Er	0,21	0,10
Tm	0,008	0,02
Yb	0,003	0,001

O desvio padrão relativo na determinação de Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, e Yb em matriz de Pr_6O_{11} variou de 1,5% a 9,1%. Em matriz de Y_2O_3 , de 0,6% a 5,6%. A faixa de erro relativo em Y_2O_3 foi de 0,1% a 14,3% e em Pr_6O_{11} de 1,1% a 15,9%. Em Pr_6O_{11} , a faixa de erro total foi de 3 a 26,7% e em Y_2O_3 de 3,8% a 25,5%.

Caires e Atalla [44] padronizaram um método para a determinação de traços de samário, európio, térbio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio. Otimizaram as condições de calcinação e atomização. Determinaram-se os limites de detecção, que também variaram de 10^{-8} g a 10^{-12} g.

Considerou-se o comportamento de misturas binárias, constituídas de um elemento e gadolínio, assim como misturas complexas de todos eles com a matriz.

III.9 - Fluorescência de Raios-X

É uma técnica que pode ser amplamente aplicada à determinação dos lantanídeos, tanto a nível de traços, encontrando-se trabalhos que alcançam limites de determinação na faixa de 100 ppm, quanto na determinação do teor de determinado elemento em uma mistura de terras raras. Qualitativamente, fornece informações importantes sobre a constituição de uma mistura de terras raras, embora o espectro da mistura seja complexo, porém, é bem mais simples que aquelas obtidas por outras técnicas ópticas. Pode ser usado também para uma simples avaliação de pureza de um óxido qualquer de terras raras, sendo portanto uma técnica de controle analítico muito útil em uma indústria de produção de lantanídeos. É uma técnica precisa e não apresenta dificuldades no preparo de amostras [51]. É não destrutiva e pode-se usar amostras líquidas ou sólidas. No entanto, como acontece com as demais técnicas de controle das terras raras, não resolve sozinha o complexo problema analítico e deixa a desejar no controle de óxidos tão puros quanto 99,999%.

Lytle e Heady [52] estudaram a determinação de La, Pr, Nd e Sm em CeO_2 , de Ce, Pr, Nd, Eu, Gd e Y em matriz de óxido de samário, apresentando dados também para as matrizes de Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} e Y_2O_3 .

Chandola, Khanna e Thomas [53] determinaram Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu e Y em matriz de Er_2O_3 . Alcançaram o limite de determinação de 0,005% para todos os elementos estudados, exceto para o Yb, cujo limite de determinação foi de 0,01%. Também determinaram Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Y em matriz de Tb_4O_7 [54].

Chandola, Machado e Mohile [55] determinaram La, Pr, Nd e Sm em CeO_2 alcançando o limite de determinação de 0,01% para La e Sm e 0,02% para os óxidos de praseodímio e neodímio.

Kuada [56] desenvolveu um método para a determinação dos elementos das terras raras em soluções puras, usando papel de filtro como material suporte.

Bertin [51] e Karamanova [57] apresentam uma série de métodos de correção que minimizam efeitos de matriz.

III.10 - Análise por ativação neutrônica constitui-se

A análise por ativação ~~constitui-se~~ em uma das técnicas de mais alta sensibilidade para a determinação de traços de terras raras.

Meinke [58] fez um estudo da sensibilidade para vários elementos das terras raras, usando um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} neutrons/cm².seg. Alcançou, em um tempo de irradiação de 6 minutos, um limite de detecção para o cério de 10 µg e 10^{-5} µg para o európio. O cério foi o elemento menos sensível. Para dez horas a sensibilidade para o cério aumentou para 10^{-1} µg, enquanto que a do európio foi a 10^{-7} µg.

A aplicação da técnica à determinação de impurezas constituídas por elementos das terras raras nas próprias, no entanto, esbarra no problema das interferências mútuas. Atalla [59] contornou o problema na determinação de impurezas em matriz de Y₂O₃, separando a matriz das impurezas por troca iônica, aplicando o método da diluição isotópica seguido da análise por ativação.

Vasconcellos e colaboradores [60] apresentam alguns aspectos dos problemas da determinação dos lantanídeos por análise por ativação com nêutrons, concluindo, dentre outras coisas, que o método é muito sensível para a determinação dos 14 elementos, que quando se utiliza separações radioquímicas, pode-se chegar a determinar os quatorze lantanídeos naturais, que o método é preciso e exato para a análise de traços, que os resultados dependem do conhecimento das interferências espectrais.

Saiki e Lellis [61] aplicaram a técnica à determinação de impurezas constituídas das terras raras em matrizes de alta pureza de La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃ e Gd₂O₃ produzidas no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP [62,63,64,65], usando o artifício do decaimento das matrizes, sem qualquer separação prévia. Neste caso, porém, são os elementos de meia-vida maior que do elemento matriz podem ser determinados. O trabalho tem sido aplicado ao acompanhamento de obtenção de óxidos de pureza tão elevada quanto 99,99%.

III.11 - Espectrometria de massa

Segundo Schnetzler e colaboradores [66] é uma técnica que fornece resultados com grande exatidão. Também é muito sensível, podendo analisar terras de purezas tão elevadas quanto 99,99%. Segundo Caires [44], porém, os resultados não são de interpretação simples e rotineira. A instrumentação é de custo bastante elevado. Este método também não permite a determinação de um grande número de análises, i.e., é demorado. Na determinação das impurezas de terras raras é também associada ao método de diluição isotópica [66].

III.12 - Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)

Um dos grandes problemas das técnicas instrumentais de determinação dos elementos das terras raras consiste na interferência interelementar, que dificulta a análise direta desses elementos, sem uma separação prévia. A cromatografia líquida de alta pressão é uma técnica cromatográfica que vem sendo associada às técnicas instrumentais de determinação, como um tratamento prévio da amostra de terras raras, separando-as, visando minimizar a interferência espectral [67,68].

Yoshida e Haraguchi [67] determinaram os elementos das terras raras em amostras de rocha e em óxidos de terras raras de alta pureza [99,9%] associando a técnica "HPLC" à técnica de plasma de argônio [ICP]. Obtiveram limites de detecção entre 0,001 e 0,3 µg/mL para amostras de 100 mL injetadas, determinando os elementos das terras raras livre de interferência.

IV - EXPERIMENTAL - TÉCNICAS E MÉTODOS APLICADOS AO CONTROLE ANALÍTICO DOS VÁRIOS PROCESSOS ESTUDADOS E ALGUNS ÓXIDOS DE ALTA PUREZA.

Descrevem-se a seguir os métodos analíticos aplicados ao processo de separação do cério.

No diagrama de bloco da difura III.1 apresentam-se as principais fases do controle analítico.

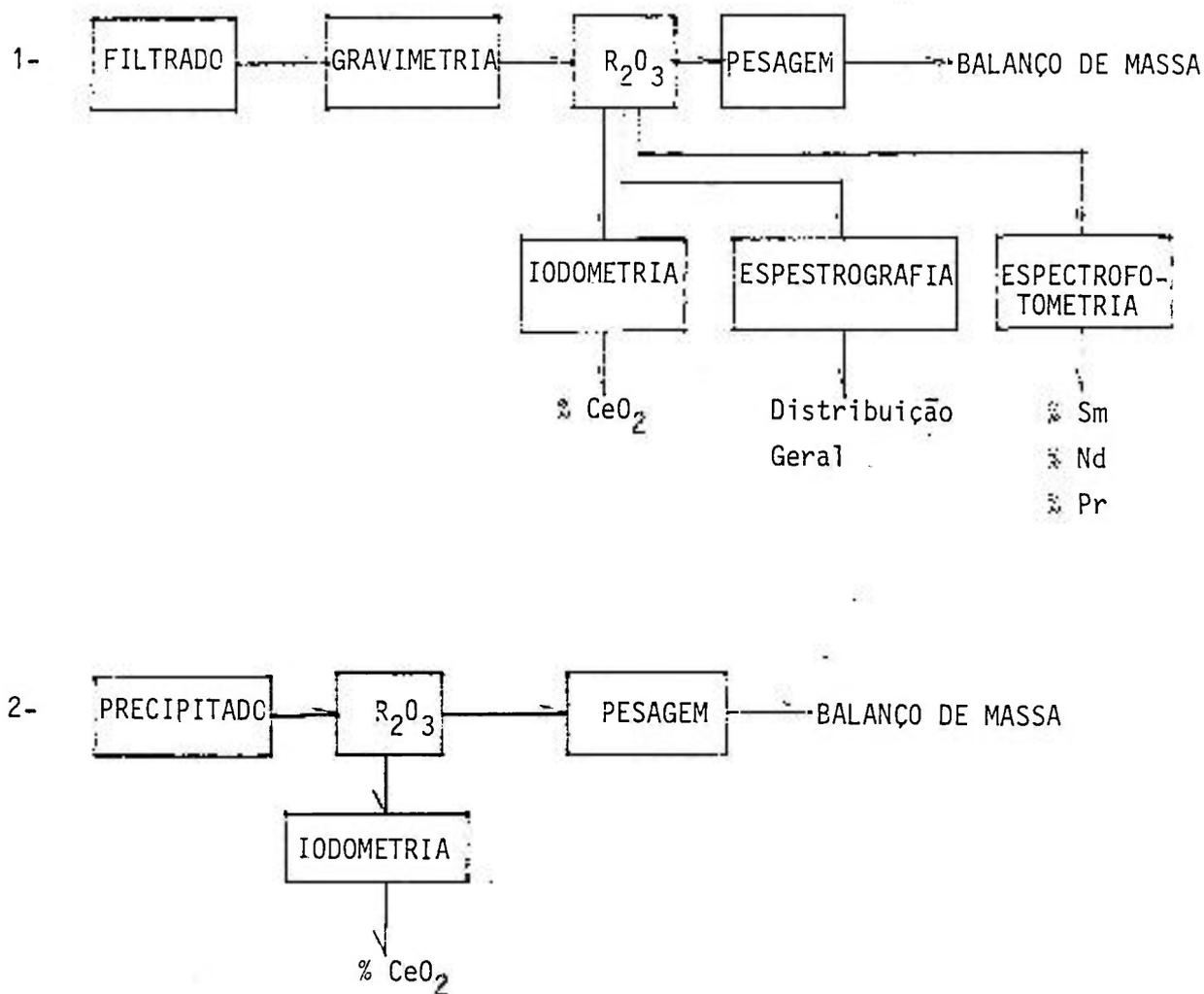


Figura III.1 - Esquema do controle analítico seguido na separação do cério a partir de uma solução de cloretos mistos de terras raras. 1. Procedimento para o filtrado. 2. Procedimento para o precipitado.

CAPÍTULO IV

SEPARAÇÃO DO CÉRIO A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO DE CLORETOS

MISTOS DE TERRAS RARAS

I - Introdução

II - Alguns aspectos da separação do cério

III - Parte experimental

III.1 - Reagentes e Materiais

III.2 - Otimização do sistema de purificação

III.3 - Purificação do cério

IV - Resultados e Discussão

IV.1 - Influência da Concentração da solução de hidróxido de amônio.

IV.2 - Influência do pH inicial da solução original de terras raras.

IV.3 - Influência do tempo e volume de peróxido adicionado

IV.4 - Influência da temperatura

IV.5 - Influência da concentração inicial de terras raras

IV.6 - Purificação do cério

V - Comentários

VI - Bibliografia

Tomaram-se alíquotas do filtrado empobrecido em cério e de terminou-se a massa total de R_2O_3 por gravimetria. No óxido deter minou-se o cério por iodometria. Os hidróxidos provenientes da precipitação foram secados em estufa a $100^\circ C$ e posteriormente le vados a óxido, a $900^\circ C$, e pesados. Usou-se também o método iodomé trico para se determinar o teor de CeO_2 no precipitado.

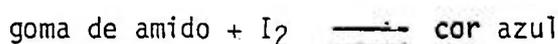
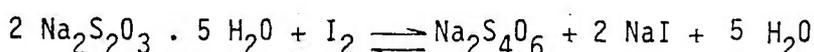
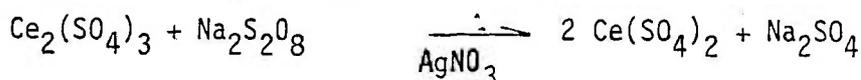
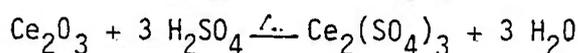
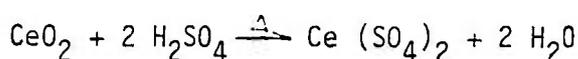
IV.1 - Determinação gravimétrica das terras raras totais [01]

Tomaram-se alíquotas do filtrado empobrecido em cério, as quais foram evaporadas até secura. Adicionou-se ácido nítrico con centrado. Evaporou-se. Recolheram-se os nitratos com água desioni zada. Aqueceu-se. Adicionou-se ácido oxálico 15% v até completa pre cipitação das terras raras. Lavou-se o precipitado com ácido oxá lico 2%, secando-o em estufa a $100^\circ C$, durante 2 horas. Posterior mente, os oxalatos secos foram transformados em óxidos, em cadinhos de porcelana ou platina, a $900^\circ C$, durante 1 hora. Deixou-se esfriar em dessecador e pesou-se.

IV.2 - Determinação do teor de cério por Iodometria [69,70,71]

Pesou-se aproximadamente 0,1 grama de óxido. Transferiu-se a massa para um erlenmayer de 500 mL. Adicionaram-se 5 mL de áci do sulfúrico concentrado. Evaporou-se até a secura. Repetiu-se a adição e evaporação do H_2SO_4 por mais duas vezes. Recolheram-se os sulfatos em solução de ácido sulfúrico 2%, aquecendo-se até completa solubilização. Levou-se o volume a 250 mL. Adicionou-se uma gota de solução de nitrato de prata e 0,5 gramas de persulfa to de sódio, aquecendo-se à ebulição durante 20 minutos. Deixou-se esfriar. Adicionou-se um grama de iodeto de sódio. Acertou-se o pH a 2 e titulou-se com solução padrão de tiosulfato 0,02N, usando-se uma solução de amido como indicador do ponto final.

Reações:



Observa-se o ponto final da titulação pelo desaparecimento da cor azul.

Cuidados tomados para evitar possíveis erros

- Uso de excesso do KI.
- Titular logo após a adição de KI.
- pH na faixa de 1 a 3.
- Usar água desionizada ou destilada. O uso de água livre de cloretos é importante, devido ao nitrato de prata adicionado.

TEOR DE CeO₂

$$\% \text{CeO}_2 = P \cdot 100/W$$

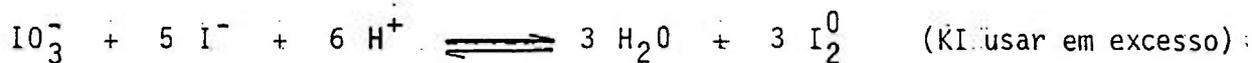
$$W = \text{massa de R}_2\text{O}_3$$

$$P = \text{massa de CeO}_2 \text{ em W}$$

$$PM = \text{massa molecular do CeO}_2$$

$$P = 172,12 \cdot 10^{-3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

PADRONIZAÇÃO DO TIOSSULFATO DE SÓDIO



Pesar cerca de 0,1 g de iodato de potássio. Dissolver em ácido sulfúrico 2%. Pesar 2 gramas de iodeto de potássio. Dissolver em água destilada. Adicionar a solução de iodato a de iodeto. Agitar. Completar o volume a 250 mL em H₂SO₄ 2%, em balão volumétrico. Pipetar uma alíquota de 25 mL. Acertar o pH para 2. Adicionar 1 mL de goma de amido. Titular com tiossulfato até o desaparecimento da coloração azul. Conservar em frasco âmbar em ambiente escuro.

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = n^{\circ} \text{ eqq. Iodo}$$

$$n^{\circ} \text{ eqq. Iodo} = \text{Massa Iodo} / \text{eqq. Iodo}$$

Massa Iodo = Massa I (no iodato) + Massa I (no KI q reagiu)

Massa Iodo no iodato = 10^{-1} . Massa Iodato . 126,90/214,91

Massa Iodo no KI (q.reagiu) = 5 . (10^{-1} . massa Iodato . 126,9/174,90)

Massa Iodo = Massa Iodato . 10^{-1} . 126,90/174,90 + 5 Massa Iodato . 10^{-1} . 126,90/174,90

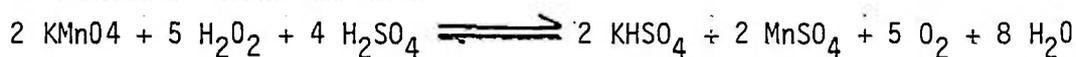
Massa Iodo = (Massa Iodato . 10^{-1} . 126,90/174,90) + (5 Massa Iodato . 10^{-1}) . 126,90/174,90

$N_{Na_2S_2O_3} = \text{Massa Iodato} \cdot 10^{-3} / \text{eqq Iodo} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$

$N_{Na_2S_2O_3} = 6 \cdot 10^2 \cdot \text{Massa Iodato} / 214,91 \cdot V_{Na_2S_2O_3}$

O método foi aplicado na faixa de 1 a 99% de CeO_2 . A determinação das impurezas, constituídas por outras terras raras nos óxidos de cério de pureza > 99% aguarda o desenvolvimento de métodos analíticos. No momento, somente as técnicas de análise por ativação neutrônica e plasma de argônio (ICP) estão sendo desenvolvidas com esse objetivo, no IPEN-CNEN/SP.

IV.3 - Padronização do H_2O_2 [70,72]



$$V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}_2}^{**} = V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} / V_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$\text{Massa } H_2O_2 = N_{H_2O_2}^* \cdot V_{H_2O_2} \cdot \text{Eqq. } H_2O_2$$

$$N^* = 10^3 \cdot N^{**}$$

Pipetar 1 mL de água oxigenada a $\pm 30\%$ (30 volumes). Transferir para balão volumétrica de 1 L e completar parcialmente com água destilada. Transferir 25 mL de solução preparada para um erlenmeyer. Juntar 150 mL de água destilada e 20 mL de H_2SO_4 (1:5). Titular juntando aproximadamente 90% de solução padrão de $KMnO_4$ necessário para a titulação. Aquecer a solução a $60^\circ C$. Completar a titulação até a primeira coloração rósea permanente. Repetir a titulação com nova alíquota. Determinar o erro da titulação, fazendo a titulação em branco.

IV.4 - Confecção das curvas de eluição

Nos experimentos de troca iônica as curvas de eluição foram traçadas por determinação do teor do elemento nas frações, como óxidos. O balanço de massa serviu co

mo primeiro controle analítico, baseado na diferença de coloração dos óxidos. A tabela III.8 apresenta a cor característica de cada óxido no estado puro e seco.

TABELA III.8 - COR DOS ÓXIDOS DE TERRAS RARAS

Elemento	Cor
La	Branco
Ce	Amarelo pálido
Pr	Preto
Nd	Azul/Lilás
Sm	Bege claro
Eu	Branco
Gd	Branco
Tb	Café
Dy	Branco
Y	Branco
Ho	Amarelo
Er	Rosa
Tm	Branco levemente esverdeado
Lu	Branco

O óxido de neodímio, logo após a saída da mufla, a 900°C, apresenta uma coloração azul. No entanto, ao longo de alguns meses o óxido sai adquirindo uma coloração lilás. Contaminações de outras terras raras variam a tonalidade do azul, comparado com o padrão.

No caso do lantânio, que é branco, contaminações baixas de cério da ordem de 1%, deixam-no levemente amarelado, melhor visualizado, imediatamente, à saída do óxido de mufla. Com o resfriamento, se o teor de cério for baixo, a coloração do La_2O_3 torna-se branca. Determinam-se traços de cério no óxido de lantânio, qualitativamente, por teste com peróxido de hidrogênio: dissolve-

-se o óxido em ácido clorídrico diluído, adiciona-se hidróxido de amônio diluído até início da precipitação das terras raras e gota-se H_2O_2 , aquecendo-se levemente. O aparecimento de uma coloração amarela indica presença de cério. O teste pode ser aplicado também diretamente à solução efluente.

A cor do Tb_4O_7 contrasta com o branco da gadolínia. Em todos os experimentos, antes da eluição do gadolínio puro, obteve-se uma fração marron constituída de 40 a 70% em Tb_4O_7 e 10 a 20% em Gd_2O_3 . Tanto o térbio quanto o gadolínio foram acompanhados por espectrofluorimetria [29]. Nas frações brancas e amareladas, levemente contaminadas com térbio, fez-se também a determinação da massa atômica média [03].

A coloração da solução efluente também ajudou no controle das terras raras leves: a solução do complexo de samário é amarela, do complexo de neodímio é lilás, do praseodímio é verde, do cério é incolor e do lantânio é incolor.

A partir dos óxidos provenientes da separação das terras raras do seu complexo com o EDTA, determinaram-se os teores dos elementos para a confecção das curvas de eluição. O cério foi determinado por iodometria [69,70,71]. Neodímio, praseodímio e samário foram determinados por espectrofotometria de absorção molecular [5]. Hólmio e érbio em concentrados enriquecidos também podem ser determinados por espectrofotometria, na faixa de comprimentos de onda do visível. Európio foi determinado por polarografia convencional [13] ou por voltametria com eletrodo de mercúrio de gota pendente [17,18]. Usou-se a espectrografia óptica de emissão para uma avaliação semi-quantitativa das terras pesadas.

O teor de lantânio foi determinado por diferença em relação ao teor de cério na fração e por determinação da massa atômica média [03].

Apresenta-se a seguir um esquema do controle analítico aplicado ao desenvolvimento dos processos de troca iônica para a confecção nas curvas de eluição, referentes a determinação do teor do elemento na fração.

Apresenta-se na figura III.2 o esquema do controle analítico usado na separação das terras raras por troca iônica sem íon retentor para a determinação do teor dos elementos nas várias frações:

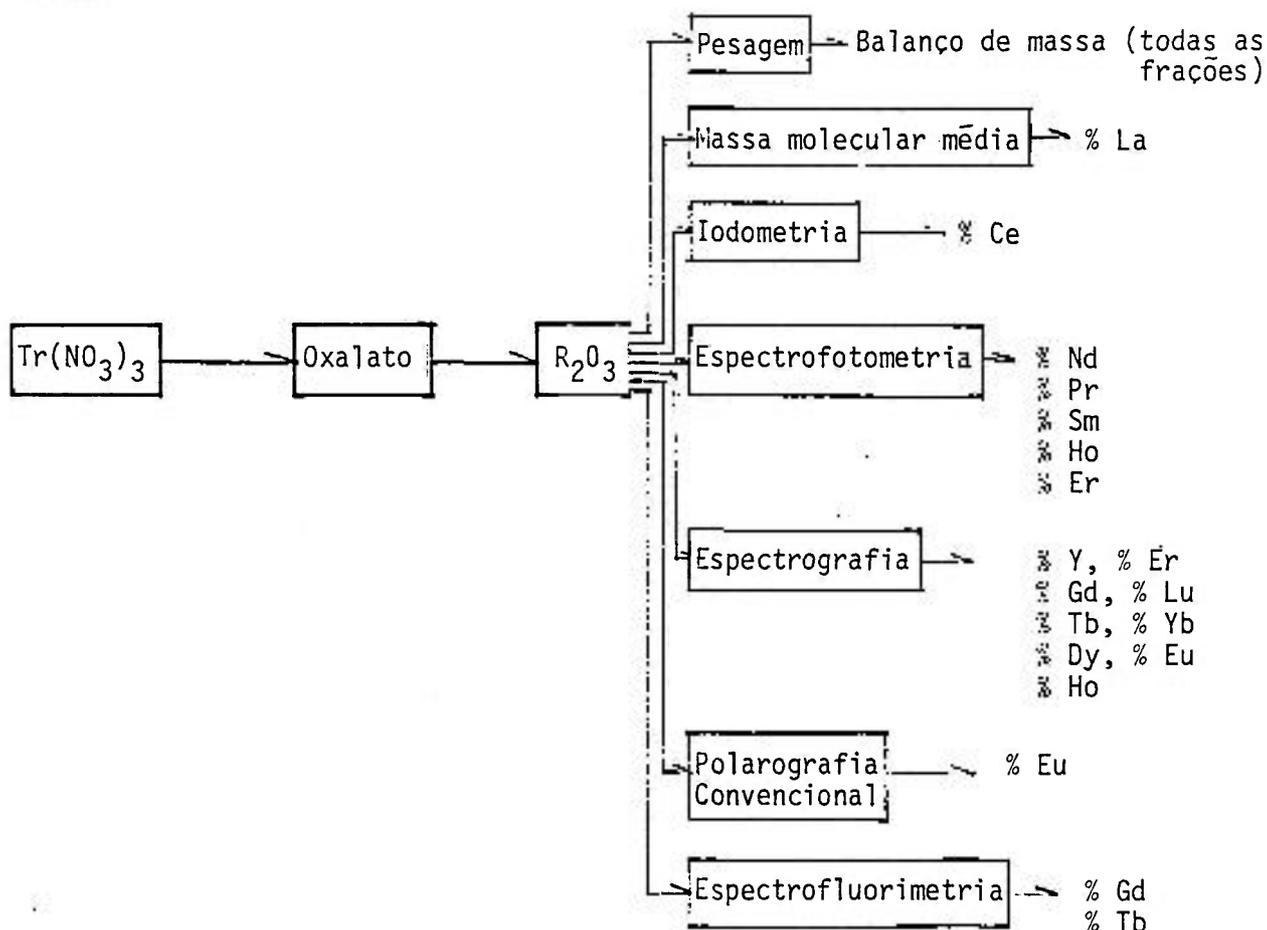


Figura III.2 - Esquema de controle analítico usado na separação das terras raras por troca iônica sem íon retentor.

IV.5 - Técnicas usadas no controle dos óxidos puros

Fez-se uma avaliação das impurezas constituídas pelas próprias terras raras nas frações de elevada pureza de gadolínio, neodímio e lantânio por várias técnicas de análise. Procurou-se dar o resultado da técnica que apresentou o limite de determinação mais baixo ou um resultado mais alto que o obtido pelo menos por duas técnicas de análise.

As seguintes técnicas foram usadas para o controle de traços de terras raras nos óxidos puros: Absorção Atômica com forno de Grafita [44,50], espectrofluorimetria [26,29], espectrografia óptica de emissão [20], polarografia convencional [13], voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio [17,18], espectrometria

tria de emissão com fonte de plasma [25] e análise por ativação com nêutrons [61].

Relacionam-se na tabela III.9 as várias técnicas usadas e os íons determinados nos óxidos de alta pureza.

TABELA III.9 - RELAÇÃO DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS USADAS NO CONTROLE ANALÍTICO DOS LANTANÍDIOS DETERMINADOS EM MATRIZES DE Gd_2O_3 , Nd_2O_3 e La_2O_3

TÉCNICA	Lantânio														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Absorção Atômica (AAFG)	X			X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Espectrofotometria			X												
Espectrografia	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Polarografia							X								
Voltametria							X							X	
Plasma				X		X	X	X	X	X					
Espectrofluorimetria			X				X	X	X						
Ativação com nêutrons		X	X		X	X	X		X				X	X	X

Nem todas as técnicas, porém, foram exploradas ao máximo. A própria espectrografia está sendo revista por Lordello e colaboradores, assim como a espectrometria com fonte de plasma.

IV.6 - Determinação de neodímio, praseodímio, samário, hólmio e érbio por espectrofotometria de absorção molecular

Dissolveram-se os óxidos em ácido clorídrico concentrado, a quente. Evaporaram-se as soluções até a secura e redissolveram-se em água destilada, levando-se ao volume desejado. Realizaram-se as medidas em celas de vidro de 10 mm de caminho óptico para a leitura de transmitância do neodímio e praseodímio, hólmio érbio e de 20 mm de caminho óptico para o samário. Usou-se uma massa de cerca

de 0,2 g do óxido para 10 mL de solução. Apresentam-se na tabela III.10 as condições de leitura.

TABELA III.10- COMPRIMENTOS DE ONDA PARA A DETERMINAÇÃO DE NEODÍMIO, PRASEODÍMIO, SAMÁRIO, HÓLMIO E ÉRBIO.

Lantanídeo	Transmitância mínima (nm)	Transmitância mínima (nm)
Nd	535,7	573,5
Pr	423,5	442
Sm	393,5	399,5
Ho	549,0	534,5
Er	521,0	541,0

Cálculo da concentração do lantanídeo na amostra

$$A = B - C/K_m$$

A = concentração na amostra (g/L)

B = cologarítmo da transmitância mínima

C = cologarítmo da transmitância máxima

K_m = coeficiente de extinção padrão.

Porcentagem do óxido do elemento na amostra

$$\% L = A.100/D$$

D = massa na amostra

L = Lantanídeo

O coeficiente de extinção molar foi calculado por média de três leituras de concentrações diferentes realizadas com padrões espectrograficamente puros (Johnson Mattheys Chemicals Ltd).

IV.7 - Determinação de európio por polarografia convencional

Tomou-se cerca de 0,1 grama da fração de terras raras, na forma de óxido. Adicionou-se ácido clorídrico concentrado e aqueceu-se até dissolução completa. Adicionaram-se 2,5 mL de solução de

alaranjado de metila 0,01%. Deixou-se evaporar até próximo à secura. Recolheram-se os cloretos em água destilada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 25 mL. Adicionaram-se 2,5 mL de NH_4Cl (1M). Completou-se o volume a 25 mL com água desionizada. Usaram-se 10 mL de solução na cela polarográfica. Passou-se nitrogênio por 15 minutos, antes de cada registro da onda.

A solução final deve ser amarela (pH 4 a 5), para evitar problemas de descarga de hidrogênio. Se a solução estiver vermelha, a acidez está alta e deverá ser neutralizada. A coloração é verificada antes da adição de NH_4Cl . Se estiver vermelha, evaporar até próximo à secura e recolher novamente em água destilada. A neutralização por adição de hidróxido de amônio provoca a precipitação das terras raras. Alaranjado de metila também funciona como supressor de máximo na onda polarográfica.

Procedeu-se à determinação pelo método da adição padrão.

Para o cálculo da concentração de európio foi usada a relação:

$$C = i \cdot v_0 \cdot c_p / i_2 \cdot v + (i_2 - i_1) \cdot v$$

derivada da equação de Ilkovic [73,74]

$$i_1 = K \cdot C.$$

Sendo:

V_0 = volume da solução a analisar.

C = concentração da solução a analisar

i_1 = altura da onda

i_2 = altura da onda após adição de V (mL) da solução padrão.

c_p = concentração da solução padrão.

O potencial de meia onda foi de (-0,671) contra o eletrodo de calmelano saturado.

Na figura III.3 apresentam-se os polarogramas obtidos na determinação do európio, na fração 5 do experimento I.

A sensibilidade do método é da ordem de 10^{-4}M em európio.

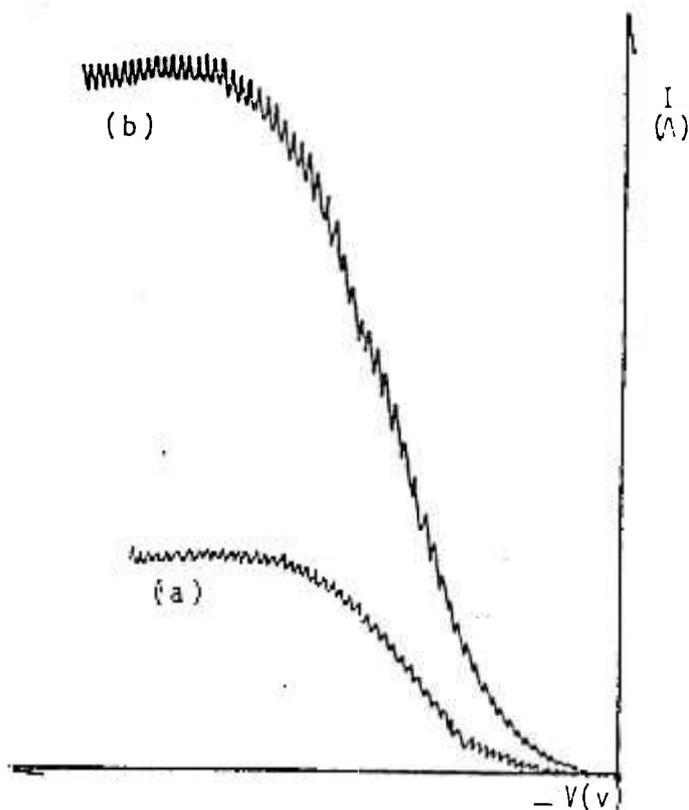


Figura III.3 - Determinação de európio por polarografia convencional.
 a) amostra (0,1 g/25 mL)
 b) adição de 0,1 mL de padrão de európio 10,16 g Eu/L.
 Na cela polarográfica: 10 mL de solução.

Potencial de meia onda:
 $-0,671 \text{ V} \times \text{ECS}$.

IV.8 - Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio

Dissolve-se a amostra, na forma de óxido, em ácido clorídrico concentrado. Evapora-se até próximo à secura. Recolhem-se os cloretos em água destilada. O pH da solução deve estar na faixa de 4 a 5. Pode-se usar os mesmos artifícios descritos para a polarografia convencional, item anterior, para o controle do pH por alaranjado de metila. Leva-se ao volume desejado em balão volumétrico, com água destilada. Adicionam-se 5 mL do eletrólito suporte, NH_4Cl 0,1 M, à célula polarográfica e 1 mL da solução de cloretos de terras. Passa-se nitrogênio por 5 minutos. Registra-se

a curva. Adiciona-se a solução padrão de európio e repete-se o registro para mais três adições de padrão. Para cada registro, repete-se a desaeração com nitrogênio na solução e renova-se a gota de mercúrio.

Para amostras de óxidos contendo európio na faixa de 0,01%, 0,1 g de fração é suficiente. Em faixas mais baixas, torna-se necessário o aumento da massa de amostra.

Na figura III.4 apresentam-se voltamogramas obtidos na determinação do európio por este método.

O potencial de pico foi de (-0,671 V) contra o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

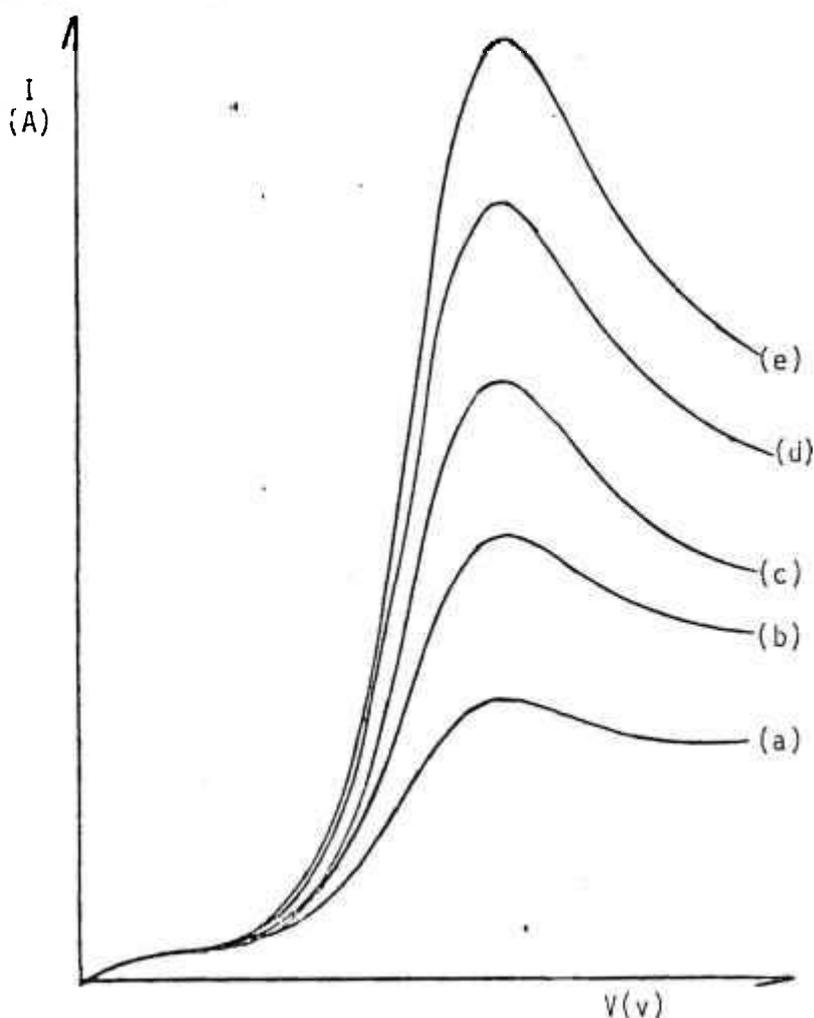


FIGURA III.4 - Voltamograma para a determinação do európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. (a) Amostra, (b), (c) (d) e (e) adições do padrão de európio (10,16 g Eu/L). Potencial de pico: -0,671 V x ECS.

IV.9 - Determinação de cério por espectrofluorimetria

O teor de cério, ao nível de traços, na faixa de 1 a 100 ppm, foi determinado em óxidos puros de neodímio e lantânio. Lantânio e o neodímio não interferem na determinação do cério.

Dissolveu-se 0,5 g da amostra em HCl 1/1, evaporando-se em seguida até à secura. Recolheram-se os cloretos em ácido clorídrico 0,5 N. A excitação foi em 237 nm e a fluorescência do cério em 350 nm. Usou-se o método da curva de calibração para a determinação.

O padrão de cério foi preparado da mesma maneira que a amostra a partir de óxido de cério (Johnson Matthey Chemicals Ltd Specpure).

A figura III.5 [26] apresenta o espectro de excitação e fluorescência para a solução padrão de cério 2 mg/L em 0,5 M de HCl.

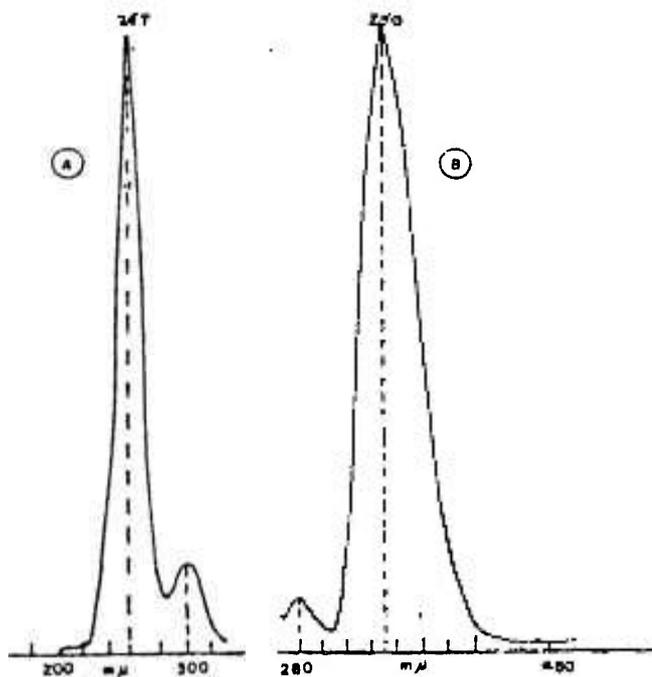


Figura III.5 - Excitação (A) e Fluorescência (B) para solução padrão de cério (2 mg/L) em HCl, 0,9 M. [26].

V.10 - Determinação de Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm e Yb por absorção atômica por forno de grafita

Foi realizada uma avaliação das impurezas nos óxidos de neodímio (~~experimentos III e IV~~) por absorção atômica [50]. E com os resultados obtidos por espectroscopia óptica de emissão e voltametria com eletrodo de gota pendente, pode-se ter uma noção das impurezas, embora o método por absorção atômica não tenha sido padronizado.

Dissolveu-se 0,1 grama da amostra, como óxido, em ácido nítrico concentrado. Evaporou-se até secura. Recolheram-se os nitratos em HNO_3 0,1N, levando-se ao volume de 200 mL com o mesmo ácido. A partir dessas soluções estoques, armazenadas em frascos de polietileno, obtiveram-se outras de menor concentração, por diluições. Injetaram-se as amostras, manualmente, no forno de grafita, cujos volumes variaram de 10 a 100 μL . Usou-se o método da adição de padrão. Os padrões foram preparados da mesma maneira que as amostras, a partir de óxidos de pureza espectrográfica (99,99%, Johnson Mattheys Chemicals Limited).

TABELA III.11 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS NO FORNO DE GRAFITA HGA-400. Fluxo interno de Argônio: 100mL/min ARGÔNIO: pureza 99,999% (White Martins) [50]

Operação Ciclo Analítico	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo de aquecimento(s)	Tempo de isoterma(s)
Secagem	120	25	50
Pré-calцинаção	500	25	10
Calцинаção	1200	3	2
Atomização	2600	0	4
Limpeza	2600	0	2

Mostram-se na tabela III.11 as condições operacionais no forno de grafita HGA-400 usadas por Modenesi e Abrão [50] para a determinação dos lantanídeos. Na tabela III.12 apresentam-se os parâmetros instrumentais.

IV.11 - Determinações espectrográficas

Nos experimentos I e II fez-se uma avaliação semiquantitativa das terras raras pesadas para estabelecer possíveis curvas de eluição para os mesmos, que são os primeiros a serem eluídos. Como esperado, não apresentam resolução tão boa quanto às terras leves, principalmente devido ao baixo teor em que são encontrados na monazita. O método espectrográfico, embora limitado à análise de baixos teores e melhor aplicado à análise de traços, resolveu bem o problema do levantamento das curvas de eluição para as terras pesadas para este trabalho (experimentos I, II, III e IV capítulo VI).

Na tabela III.14 apresentam-se as análises das impurezas constituídas por Y, Sm, La, Gd, Dy e Eu nos óxidos puros de neodímio (~~experimento III~~) por espectrografia óptica de emissão.

IV.12 - Determinações por plasma de argônio

O óxido de lantânio obtido no experimento III foi analisado por ICP, apresentando os seguintes resultados:

TABELA III.15 - La_2O_3 OBTIDO POR TROCA IÔNICA, SEM O USO DE ÍON RETENTOR. IMPUREZAS ANALISADAS POR ESPECTROFOTOMETRIA POR PLASMA DE ARGÔNIO. EXPERIMENTO III.

Elemento	Frações (70 a 76) R_2O_3 (%)
Pr	< 0,01
Sm	< 0,01
Eu	< 10^{-3}
Gd	< 0,01
Tb	< 0,01
Dy	< 0,01

IV.13 - Determinação por análise por ativação neutrônica

Por essa técnica foi analisado o lantânio obtido nos experi

TABELA III.14 - Nd₂O₃ OBTIDO POR TROCA IÔNICA, SEM O USO DE ION RETENTOR. IMPUREZAS ANALISADAS POR ESPECTROGRAFIA ÓPTICA DE EMISSÃO. EXPERIMENTO III.

Elemento	R ₂ O ₃ (%)											Padrao	
	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	64		
Y	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
La	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Gd	<0,025	<0,25	0,033	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	0,034
Dy	<0,020	0,033	0,025	0,027	0,025	<0,020	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,031
Eu	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04

mentos III e IV, comparando-se com o La_2O_3 (pureza 99,9%) de procedência "The British Drug Houses Limited". Na tabela III.16 apresentam-se os resultados.

TABELA III.16 - DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM La_2O_3 PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS. La_2O_3 OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS III e IV E DE PROCEDÊNCIA "The British Drug Houses Limited" (Pureza: 99,9%)

Elemento	La_2O_3 (experimentos III e IV)	La_2O_3 BDH
	ppm	ppm
Ce	87 ± 8	478 ± 48
Nd	37,7	135 ± 52
Sm	46,7	103 ± 19
Eu	$1,3 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,1$
Tb	$1,3 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,2$
Yb	$1,7 \pm 0,2$	
Lu	1,1	
Sc	$0,17 \pm 0,02$	
Th	1,50	4,7

IV.14 - Determinação do gadolínio por espectrofluorimetria

Fez-se a determinação em meio carbonato de potássio.

Procedimento

Dissolve-se uma quantidade conhecida de R_2O_3 em ácido clorídrico. Evapora-se até *secura*. Recolhem-se os cloretos em carbonato de potássio 0,6 M. Registram-se os espectros de excitação (274 nm) e emissão (310 nm) em celas de quartzo de 10 mm de caminho óptico [29].

Na figura III.6 apresentam-se os espectros de emissão obtidos para as frações 10 e 28 do ~~experimento III~~ e para o padrão de gadolínio. A altura relativa dos picos do padrão e das amostras indica a pureza do gadolínio obtido. O método, embora não desenvolvido para a determinação do teor da matriz, mas para o controle de traços, foi bastante útil no acompanhamento do gadolínio durante o processo.

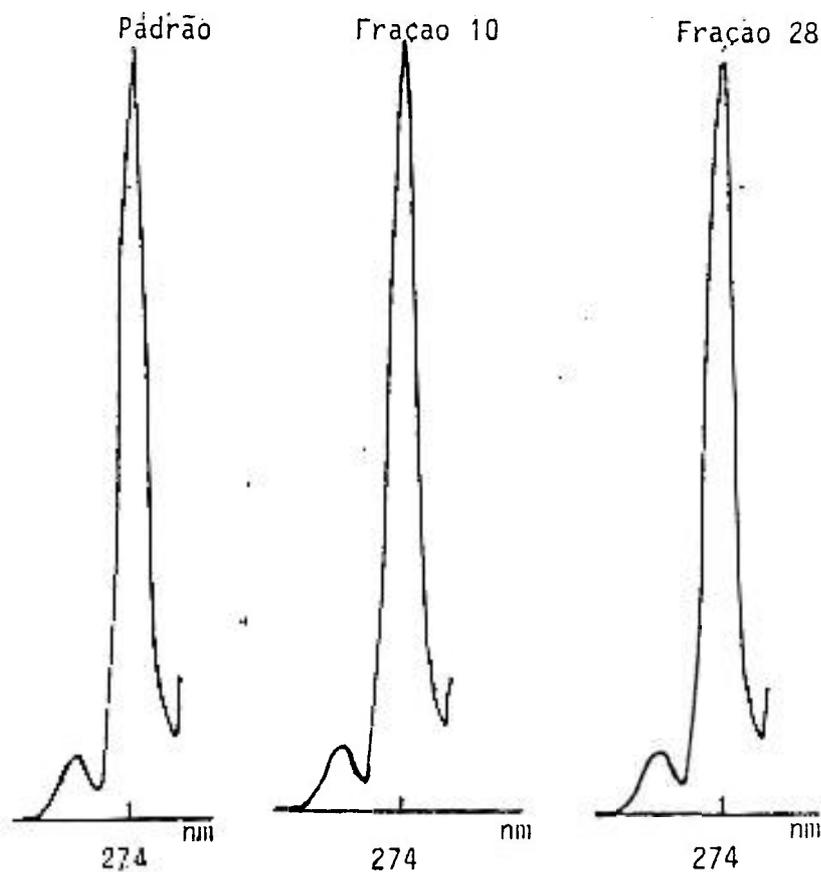


Figura III.6 - Espectros de excitação (274 nm) em meio K_2CO_3 0,6 M para o padrão de gadolínio e para as amostras 10 e 28 do experimento III.

IV.15 - Determinação de Sm, Eu, Tb, Dy e Y em matriz de gadolínio por absorção atômica (AAFG)

Para as determinações usou-se o método da adição de padrão. Procedeu-se conforme método descrito em III.4.10 para a preparação das amostras e padrão. Usou-se HCl 1/1 na dissolução das amostras e HCl 0,1 para a solução estoque.

Na tabela III.17 apresentam-se as condições operacionais do forno de grafita HGA-400.

TABELA III.17 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FORNO DE GRAFITA HGA-400 PARA A DETERMINAÇÃO DE LANTANÍDIOS [14]

Operação do ciclo analítico	Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (s)	Tempo de isoterma (s)
Secagem	120	10	30
Pré-calcinação	500	10	10
Calcinação	*	5	30
Atomização	*	0	3
Limpeza	270	3	5

* Variável de acordo com a tabela III.17.

Na tabela III.18 apresentam-se as temperaturas ótimas de calcinação e atomização para Sm, Eu, Tb, Dy e Y.

TABELA III.18 - TEMPERATURAS ÓTIMAS DE CALCINAÇÃO E ATOMIZAÇÃO PARA OS ELEMENTOS Sm, Eu, Tb, Dy e Y. [14]

Elemento	Temp. Calcinação (°C)	Temp. Atomização (°C)
Sm	900	2200
Eu	1200	2200
Tb	900	1900
Dy	900	2250
Y	1100	2600

Na tabela III.19 apresentam-se os parâmetros instrumentais usados para a determinação de Sm, Eu, Tb, Dy e Y em Gd_2O_3 .

TABELA III.19 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE Sm, Eu, Tb, Dy e Y em Gd_2O_3 POR AAFG [44].

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Densidade de corrente(mA)	Lagura de fenda(nm)
Sm	429,7	15	0,2
Eu	459,4	8	0,4
Tb	433,8	15	0,02
Dy	421,2	15	0,2
Y	410,2	10	0,2

O método considera que os outros elementos, que não aquele que está sendo determinado, pode estar presente na matriz até o máximo de 1%. A massa da amostra no tubo de grafita não deve ser maior que 10 μg .

PROCEDIMENTO

Injeta-se no forno de grafita 100 μL da solução e faz-se a leitura da absorvância, tendo-se anteriormente programado o aparelho nas condições ótimas. Limpa-se o tubo de grafita, manualmente, ou disparando-se um ciclo completo de operação, a qual é repetida até a completa limpeza. Após a limpeza, injetam-se novamente 100 μL da amostra. Faz-se a operação de secagem. Após a secagem, injeta-se o padrão do elemento a ser analisado e realiza-se o ciclo completo de operação para a leitura da absorvância. O método da adição é repetido para se ter no mínimo 4 pontos experimentais além daquele obtido para a amostra sem adição.

Com os dados das leituras absorvância, calcula-se a equação da melhor reta que se adapta aos pontos experimentais:

$$Y = a + bX$$

onde Y é a absorvância e X corresponde à massa adicionada do padrão.

A massa \bar{e} dada por:

$X = Y - a/b$ quando $Y=0$, desprezando-se o sinal negativo por não ter significado físico.

IV.16 - Determinação de Ho, Dy, Y, Eu, Sm e La em matriz de gadolínio e samário por plasma de argônio (ICP)

Analisaram-se os óxidos de gadolínio e samário dos três experimentos I, II e III. Apresentam-se na tabela III.20 os resultados obtidos por esta técnica no controle de impurezas no Gd_2O_3 para algumas frações do experimento II.

TABELA III.20 - Gd_2O_3 OBTIDO POR TROCA IÔNICA, SEM O USO DE ION RETENTOR, EXPERIMENTO II. IMPUREZAS ANALISADAS POR ESPECTROFOTOMETRIA POR PLASMA DE ARGÔNIO.

Fração Lantanídeo (%)	12	13	14	15	16	17
	(%)					
Ho	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Dy	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Y	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Eu	1,13	1,2	1,25	1,3	1,5	2,2
Sm	2,5	3,0	3,9	5,1	6,6	8,6
La	0,013	0,01	0,01	0,016	0,01	0,023

Na tabela III.21 apresentam-se os resultados para controle de algumas impurezas no óxido de samário obtido no experimento II.

TABELA III.21 - Sm_2O_3 OBTIDO POR TROCA IÔNICA, SEM O USO DE ION RETENTOR, EXPERIMENTO II. IMPUREZAS ANALISADAS POR ESPECTROFOTOMETRIA POR PLASMA DE ARGÔNIO.

Lantanídeo (%)	Ho	Dy	Gd	Eu	Nd	Pr	La
Fração nº 22	0,02	0,018	0,07	< 0,01	0,26	0,07	0,04

V - BIBLIOGRAFIA

- [1] VICKERY, R.C. Analytical Chemistry of the rare earths. Oxford, Pergamon, 1961.
- [2] VOGEL, A.I. Quantitative inorganic analysis. 3.ed. London, Longmans and Greens, 1961.
- [3] BARTHAVER, G.L.; PEARCE, D.W.; RUSSEL, R.G. The average atomic weight of rare earth elements in a mixture. Inorg. Synth., 2:48-9, 1946.
- [4] OSORIO, L.K.V. & FEITOSA, L.M. Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantanídeos. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 6º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. (Publicação ACIESP, 36-I).
- [5] STWART, D.C. & KATO, P. Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Anal. Chem., 30:164-74, 1958.
- [6] BANKS, C.V. & KLINGMAN, D.W. Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. Anal. Chem. Acta, 15:356-63, 1956.
- [7] LÉPINE, L.; GILBERT, R.; BÉLANGER, G. Ultraviolet spectrophotometric determination of gadolinium in concentrated solution of nitrat salts. Anal. Chem., 58:1152-6, 1986.
- [8] ONSTOTT, E.I. & BROWN, C.I. Absorption spectra of terbium perchlorate and terbium chloride solution. Anal. Chem., 30:169-71, 1958.
- [9] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Obtenção de óxidos de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com uréia-água oxigenada. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub. 382).

- [10] ONISHI, H. & BANKS, C.V. Spectrophotometric determination of cerium with tenoyltrifluoroacetone. Anal. Chem., 35:1987-91, 1963.
- [11] REDDY, V.K. & REDDY, D.V. Spectrophotometric determination of cerium (IV) with solochrome black 6B. Ind. Inst. Sc., 61:191-3. 1979.
- [12] ABU-ZUHRI, A.Z. & ABEDUL-HADI, K. Sensitive spectrophotometric determination of La(III) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol. Microchem. J., 30:231-4, 1984.
- [13] BRILL, K.; BRILL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOLZER, S.; MADJAR, J. B.; KÉTHY, B. Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima, 1959. (LPO-5).
- [14] LAITINEN, H.A. & TAEBEL, W.A. Europium and Itterbium in rare earth mixtures. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13:825-9, 1941.
- [15] KOLHOFF, M.I. & LINGANE, J.J. Polarography. New York, Interscience, 1952.
- [16] XIAOXIA, G.; LIANG, R.L.; MANPING, Z.; KUI, J.; LIQUN, Z. The polarographic catalytic waves of some rare elements- Europium, scandium and Ytterbium. Kexue Tongabao, :155-9, 1983. (Special issue).
- [17] CARVALHO, F.M.S. & ABRÃO, A. Determinação de európio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA. Eletroquímica e eletroanalítica: anais do 4º simpósio brasileiro, realizado em São Carlos, 15-18 abr., 1984. São Carlos, 1984. p. 203-8.

- [18] CARVALHO, F.M.S. & ABRÃO, A. Determinação simultânea e direta de európio e itérbio em compostos de terras raras por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química dos lantanídeos e actinídeos: anais do 10º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 6-8 nov., 1985. São Paulo, ACIESP, 1986. p. 21-5. (Publicação ACIESP, 50-1).
- [19] BRITO, J. Determinação espectrográfica de algumas terras raras em tório e seus compostos: pré-concentração por cromatografia no sistema celulose-HNO₃-éter. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1976. (IEA-Pub-415)
- [20] FRIEDMANN, R.; LORDELLO, A.R.; ABRÃO, A. Determinação de elementos lantanídeos em concentrados de terras raras pela técnica de espectrografia óptica de emissão. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (IEA-Pub-505).
- [21] Mc FARREN, E.F.; LISHKA, J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42:358-65, 1970.
- [22] WALSH, J.N.; BUCKLEY, F.; BARKER, J. The simultaneous determination of rare earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. Chem. Geol., 33:141-53, 1981.
- [23] GROCK, J.G. & LITCHTE, F.E. Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/Atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 54:1329-32, 1982.
- [24] ISHII, H. & SATOH, K. Determination of rare earth in lanthanum oxide by inductively coupled plasma emission derivative spectrometry. Talanta. 30(2):111-5, 1983.

- [25] REINO, L.C.P. & LORDELLO, A.R. Determinação de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras por espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP). (IPEN-Pub., a ser publicado).
- [26] CAZOTTI, R.I. & ABRÃO, A. Direct spectrofluorimetric cerium and other rare earth elements in thorium solution. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-294).
- [27] CAZOTTI, R.I. & ABRÃO, A. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides onto an alumina column. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-295).
- [28] SINHA, S.P. Some spectroscopic aspects of the lanthanides. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química de terras raras: anais do 6º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. p.1-71. (Publicação ACIESP, 36-1).
- [29] DANTAS, E.S.K. & ABRÃO, A. Caracterização e estudo da determinação dos carbonatos complexos de terras raras por espectrofluorimetria. An. Assoc. Bras. Quím., 33(1/4):43-6, 1982.
- [30] PICARD, G. Sugli spettri dell'ossidio di terbio e dell'ossido di disprosio allo stato di vapore. Spectrochim. Acta., 1:533-47, 1941.
- [31] MENIS, O.; RAINS, T.C.; DEAN, J.A. A study of the flame emission characteristics of lanthanum in an aqueous-alcoholic medium. Anal. Chim. Acta, 19:179-89, 1958.
- [32] KNUTSON, K.E. Flame-photometric determination of magnesium in plant material. Analyst, 82:241-34, 1957.
- [33] AMOS, M.D. & WILLIS, J.B. Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy. Spectrochim. Acta, 22:1325-43, 1966.
- [34] OOGHE, W. & VERBEEK, F. Atomic absorption spectrometry of the lanthanides. Anal. Chim. Acta, 73:87-95, 1973.

- [35] CHRISTIAN, C.D. & FELDMAN, F.J. Atomic absorption spectroscopy. New York, Wiley-Interscience, 1970.
- [36] ISHIZUKA, T. & SUNAHARA, H. Determination of terbium and dysprosium by atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 66:343-9, 1973.
- [37] AVNI, R. & ALKEMADE, C. Th. J. The rôle of some organic solvents in flame photometry. Microchim. Acta, :460-71, 1960.
- [38] ROBINSON, J.W. Effect of organic and aqueous solvent on flame photometric emission and atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta., 23:479-87, 1960.
- [39] JAWOROWSKI, R.T.; WEBERLING, R.P.; BRACCO, D.J. Atomic absorptions studies in rare earth and refractory metals. Chim. Acta, 37:284-94, 1967.
- [40] VAN LOON, J.C.; GALBRAITH, J.H.; HAADEN, H.M. The determination of Y, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu in minerals by atomic absorption spectrophotometry. Analyst. 96:47-50, 1971.
- [41] GUPTA, J.G.S. Determination of lanthanides and yttrium in rocks and minerals by atomic absorption and flame emission spectrometry. Talanta, 23:343-8, 1976.
- [42] THOMERSON, D.R. & PRICE, W.J. Observations on the atomic absorption behaviour of some rare earth elements. Anal. Acta, 72:188-93, 1974.
- [43] GUPTA, J.G.S. Determination of scandium, yttrium and lanthanides in silicate rocks and four new Canadian iron-formation reference materials by flame atomic-absorption spectrometry with microsample injection. Talanta, 31:1045-51, 1984.

- [44] 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 grafita. São Paulo, 1985. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo).
- [45] LELMANN, R.; GROBENSKI, Z.; VÖLLKOFF, U.; SCHULZE, H. Analytical lifetime of graphite tubes. The Checklist. Uberlingen, Perkin-Elmer, Atomic Spectroscopy Applications Laboratory, Apr. 1983. (Lab. notes).
- [46] MAZZUCOTELLI, A. & FRACHE, R. Behaviour of trace amounts of europium in a silicate matrix in atomic absorption spectrophotometry with electrothermal atomisation. Analyst, 105:497-501, 1980.
- [47] GUPTA, J.G. Determination of Yttrium and rare earths elements in rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Talanta, 28:31-6, 1981.
- [48] GUPTA, J.G.S. Determination of the rare earths, yttrium and scandium in silicate rocks and four new geological reference materials by electrothermal atomisation from graphite and tantalum surface. Talanta, 32:1-6, 1985.
- [49] GUPTA, J.G.S. Determination of cerium silicate rocks by electrothermal atomization in a furnace lined with tantalum foil. Talanta, 31:1053-6, 1984.
- [50] MODENESI, C.R. & ABRÃO, A. Determinação individual dos lantanídeos em óxidos de ítrio e praseodímio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite. In: VICENTINI, G. e ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 8º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 out., 1983, São Paulo, ACIESP, 1984. p. 74-86 (Publicação ACIESP, 44-1).
- [51] BERTIN, E.P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, Plenum, 1970.

- [52] LYTLE, F.W. & HEADY, H.H. X-ray emission spectrographic analysis of high-purity rare earths oxides. Anal. Chem., 31:809-12, 1959.
- [53] CHANDOLA, L.C.; KHANNA, P.P.; THOMAS, A. X-ray fluorescence analysis of erbium oxide/oxalate for rare earth impurities. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1981. (BARC-1088).
- [54] CHANDOLA, L.C.; MACHADO, I.J.; MOHILE, A.N. An XRF methods for analysis of Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Y in Tb_4O_7 . In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Annual progress report for 1973-74. Bombay, 1974. p.23. (BARC-783).
- [55] CHANDOLA, L.C.; MACHADO, I.J.; MOHILE, A.N. Determination of rare earth impurities in cerium dioxide and oxalate by X-ray fluorescence technique. J. Radioanal. Chem., 34: 389-91, 1976.
- [56] KUADA, T.A. Determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear - São Paulo).
- [57] KARAMANOVA, J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in X-ray analysis. J. Radioanal. Chem., 57(2):473-9, 1980.
- [58] MEINKE, W.W. Sensitivity charts for neutron activation analysis. Anal. Chem., 31:792, 1959.
- [59] ATALLA, L.T. Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica e determinação de elementos de terras raras em óxido de ítrio. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica). (IEA-DT-012).

- [60] VASCONCELLOS, M.B.A.; ATALLA, L.T.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; REQUEJO, C.M.; SAIKI, M.; LIMA, F.W. Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química dos lantanídeos e actinídeos: anais do 10º simpósio anual da ACIESP, São Paulo 6-8 nov., 1985. São Paulo, ACIESP, 1986. p.51-62. (Publicação ACIESP, 50-1).
- [61] SAIKI, M. & LELLIS, L.O. Aplicação do método de análise por ativação na determinação de elementos traços em óxidos de terras raras de alta pureza produzidos no IPEN-CNEN/SP. (A ser apresentado na 40ª reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, julho, 1980).
- [62] QUEIROZ, C.A.S.; SOOD, S.P.; ABRÃO, A. Separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 6º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. p-200-24. (Publicação ACIESP, 36-1).
- [63] QUEIROZ, C.A.S. & ABRÃO, A. Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química de terras raras: anais do 8º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 out., 1983. São Paulo, ACIESP, 1984. p.57-75. (Publicação ACIESP, 44-1).
- [64] QUEIROZ, C.A.S. & ABRÃO, A. Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química dos lantanídeos e actinídeos: anais do 10º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 6-8 nov., 1985. São Paulo, ACIESP, 1986. p.33-49. (Publicação ACIESP, 50-1).

- [65] QUEIROZ, C.A.S. & ABRÃO, A. Separação e purificação de samário a partir de carbonatos mistos de terras raras. In: SOCIEDAD CHILENA DE QUÍMICA. Química: resúmenes del 18º congreso latinoamericano y 17. jornadas chilenas, Santiago, 11-15 enero, 1988. Santiago, Pontificia Univ. Católica, Facultad de Economía y Administración, 1987, v. 2, p.459.
- [66] SCHNETZLER, C.; THOMAS, H.H.; PHILIPATTS, J.A. Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric stable isotope dilution technique. Anal. Chem., 39(10):1888-90, 1967.
- [67] YOSHIDA, K. & HARAGUCHI, H. Determination of rare earth elements by liquid chromatography, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 56: 2580-5, 1984.
- [68] MAZZUCOTELLY, A.; DADONE, A.; FRACHE, R.; RAFFI, F. Determination of trace amounts of lanthanides in rocks and minerals by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr., 349:137-42, 1985.
- [69] OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa 2. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976.
- [70] MORITA, T. & ASSUMPCÃO, R.M.V. Manual de soluções e reagentes. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. USP, 1983.
- [71] CHARLOT, G. Les méthodes de la chimie analytique. Paris, Masson, 1966.
- [72] KRAULEDAT, W.G. Práticas de análise volumétrica. Rio de Janeiro, Univ. Est. Guanabara, Instituto de Química, Depto. Química Analítica, 1973.
- [73] OHLWEILER, O.A. Fundamentos de análise instrumental. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1981.
- [74] HEYROVSKY, J. & KŮTA, J. Principles of polarography. New York, Academic, 1986.

CAPÍTULO V

ASPECTOS TEÓRICOS DA SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS POR TROCA IÔNICA

- I - Introdução
- II - Resinas trocadoras de íons
 - II.1 - Substituição de íons na resina
 - II.1.1 - Reversibilidade
 - II.1.2 - Equilíbrio
 - II.1.3 - Seletividade
 - II.2 - Coluna de troca iônica
 - II.2.1 - Eficiência da coluna de troca iônica
 - II.3 - Separações por troca iônica
 - II.3.1 - Coeficiente de distribuição
 - II.3.2 - Fator de separação
- III - A separação das terras raras
 - III.1 - Sorção das terras raras
 - III.2 - Eluição
 - III.3 - Ácido Etilenodiaminotetraacético
 - III.4 - Aspectos teóricos da separação das terras raras
 - III.5 - Íons retentores e a eluição com EDTA
- IV - Bibliografia

I - INTRODUÇÃO

Descreve-se neste capítulo a separação do Cério, por precipitação no sistema $H_2O_2/ar/NH_4OH$ diluído, a partir de uma solução de cloretos mistos de terras raras. Os seguintes estudos serão tratados:

I- Otimização do Sistema de Precipitação

II- Purificação do Cério.

Obteve-se um rendimento de separação do cério acima de 90%. O CeO_2 obtido tem pureza da ordem de 90%, podendo ser elevada, por simples lixiviação ácida, para 95%. Por dissolução dos hidróxidos em ácido nítrico ou sulfúrico e reprecipitação obtém-se um óxido de cério com pureza acima de 99%.

O filtrado, enriquecido nas demais terras raras, após a separação do cério, é usado para a obtenção dos outros elementos lantanídicos, assunto que será tratado nos próximos capítulos.

II - ALGUNS ASPECTOS DA SEPARAÇÃO DO CÉRIO

O teor de cério nos cloretos mistos de terras raras, matéria prima usada neste trabalho, procedente da Nuclemon, que industrializa a monazita brasileira, em São Paulo, é da ordem de 47%.

A separação prévia do cério gera uma solução enriquecida nas outras terras raras de um fator ~2 (tabela IV.1), o que facilita o trabalho posterior de seu fracionamento e purificação.

Consegue-se uma ótima separação do cério por precipitação, explorando-se a facilidade de sua oxidação ao estado tetravalente [1] e a hidrólise do Ce (IV), que é mais fácil que a dos outros lantanídios.

Vários agentes oxidantes têm sido usados na oxidação do cério [2]: cloro, dicromato de potássio, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio, bromato de potássio, clorato, peróxido de hidrogênio, oxigênio, ozônio, periodato de potássio, compostos de cobalto (III) e até mesmo o ácido nítrico é capaz de oxidar o cério (III). No entanto, a maioria dos agentes aqui mencionados é usada para aplicações analíticas ou em escala de laboratório.

Industrialmente, a Nuclemon [3] realiza a separação do cério por oxidação do hidróxido de cério (III) ao ar, à temperatura maior que $100^{\circ}C$. Por aquecimento dos hidróxidos mistos formam-se

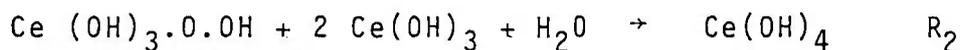
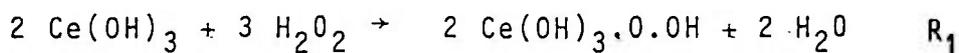
hidroxi-carbonatos de cério (IV) que são insolúveis em determinados valores de pH. Realiza-se a separação, então, por lixiviação ácida.

A cloração de uma suspensão aquosa de hidróxidos de lantanídeos e a oxidação eletrolítica constituem-se em outros métodos clássicos de separação de cério das outras terras raras, aplicados industrialmente [4].

Umeda e Abrão [4], fizeram, em escala de laboratório, a separação por oxidação do cério (III) a cério (IV) com H_2O_2 e usam uréia na precipitação, a $90^\circ C$. A quebra da molécula $(NH_2)_2CO$ era amônia, favorecendo a reação de hidrólise. O cério é separado da solução de cloretos mistos com um rendimento de 95% e com pureza da ordem de 90%.

Neste trabalho dá-se continuidade aos estudos desenvolvidos por Umeda [4] fazendo-se o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, porém, substituindo-se a uréia por amônia. O uso direto de NH_3 gasoso ou de solução de NH_4OH na precipitação do cério é inviável. A adição de gotas de NH_4OH , mesmo diluído, ou a passagem de um fluxo de NH_3 direto na solução de terras raras acarretaria a precipitação de todo o grupo lantanídico. A concentração de NH_3 seria alta demais. Em torno da gota de NH_4OH adicionada, o pH seria suficientemente alto para a precipitação total [2]. Preferiu-se, então, no arraste do NH_3 , tão diluído quanto necessário, partir de uma solução de NH_4OH e ar comprimido, ou, por diluição de NH_3 gasoso em ar comprimido. Para facilitar o trabalho, realizou-se a separação do cério com amônia gerada a partir de uma solução de hidróxido de amônio e ar comprimido: passou-se um fluxo de ar comprimido por uma solução de NH_4OH . Desta maneira, a hidrólise do cério (IV) é favorecida.

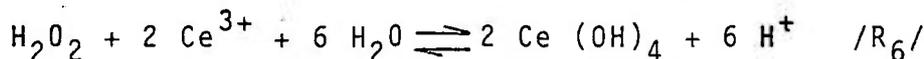
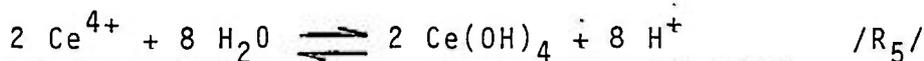
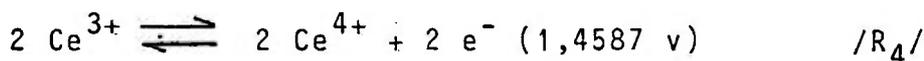
Golinsk e Korpak [2] estudaram a precipitação do cério a partir de soluções de nitrato de terras raras em presença de peróxido de hidrogênio por método semelhante, após a extração da maior parte do cério por TBP [2], baseados em informações de Lawson e Olson [2], que foram os primeiros pesquisadores a estudarem a oxidação do cério por peróxido de hidrogênio. Eles propuseram dois estágios de reação para a oxidação em meio alcalino:



O primeiro estágio da reação é rápido e o segundo lento.

Neste trabalho, partiu-se de soluções de cloretos em meio ácido clorídrico, pois as terras raras vêm da sua industrialização nesta forma. No entanto, em meio nítrico ou mesmo sulfúrico, o processo poderia ser mais econômico, pois a degradação do peróxido seria menor. Em meio nítrico [2], o próprio ácido nítrico constitui-se em um agente oxidante do cério (III).

O mecanismo de reação não foi explorado. Além das reações de oxidação do cério (III) a cério (IV) e da hidrólise do cério (IV), várias reações paralelas acontecem, principalmente devido ao meio clorídrico. Em relação somente ao cério, por simplicidade, sugere-se o seguinte mecanismo:



* potencial padrão de redução

Encontram-se na literatura, também, alguns trabalhos que usam a técnica de extração por solventes orgânicos na separação do cério [5-7].

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Reagentes e Materiais

- Cloretos Mistos de Terras Raras

Mistura natural de todos os lantanídeos, provenientes da industrialização da monazita brasileira. Origem: Nuclemon, São Paulo.

Os experimentos deste trabalho foram realizados a partir de um concentrado de cloretos de terras raras produzido pela industri

alização da monazita (Nuclemon), com a seguinte composição média:

TABELA IV.1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS LANTANÍDIOS
NOS CLORETO MISTOS DE TERRAS
RARAS (Nuclemon, São Paulo)

ELEMENTO	ÓXIDO (%)
Ce	47,0
La	24,0
Nd	18,5
Pr	4,5
Sm	3,0
Eu	0,055
Gd	1,0
Tb	0,1
Dy	0,35
Ho	0,035
Er	0,07
Tm	0,005
Yb	0,02
Lu	nd
Y	1,4

- Peróxido de Hidrogênio 30% (Merck)
- Todos os outros reagentes usados eram de grau analítico.
- Agitador mecânico
- Placas de aquecimento
- Bombas para vácuo e ar comprimido
- Muflas
- Estufas
- pHmetro digital com eletrodo combinado
- Cronômetro
- Dessecadores
- Termômetros
- Cadinhos de porcelana e platina
- Copos de vidro
- Kitassatos
- Bucheners
- Buretas

- Papel de filtro
- Pipetas
- Tubos de latex e cristal

III.2 - Otimização do sistema de purificação

A separação do cério é realizada diretamente na solução de cloretos de terras raras. O cério (III) é oxidado a cério (IV) por adição controlada de peróxido de hidrogênio. O cério (IV) formado hidrolisa e precipita. A acidez liberada na hidrólise, reação R6, é neutralizada fazendo-se passar pela solução um fluxo de amônia.

Usou-se solução de cloretos de terras raras de 36,25 g de R_2O_3/L , a pH 6. Elevou-se a temperatura da solução e manteve-se a mesma a $60^{\circ}C$, iniciando-se o gotejamento de peróxido de hidrogênio 30% (130 volumes). Passou-se através da solução um fluxo de amônia, gerado pela passagem de ar comprimido através da solução de hidróxido de amônio. Filtrou-se o precipitado. Determinaram-se o teor de cério e a massa de lantanídeos coprecipitada.

Uma série de experimentos foi realizada visando conhecer a influência de alguns parâmetros na precipitação do cério. Os seguintes estudos foram realizados:

1. Influência da concentração da solução de hidróxido de amônio.
2. Influência do pH inicial da solução original de terras raras.
3. Influência do tempo e do volume de peróxido adicionado.
4. Influência da temperatura.
5. Influência da concentração inicial de terras raras.

Apresenta-se na figura IV.1 o sistema usado no estudo de separação do cério diretamente dos cloretos mistos de terras raras.

III.3 - Purificação do cério

O hidróxido de cério precipitado com pureza de 90% foi tratado para melhorar a pureza por dois métodos distintos:

1. Lixiviação com ácido nítrico
2. Reprecipitação

A lixiviação ácida foi realizada imediatamente após a precipitação dos hidróxidos. Na reprecipitação usaram-se as mesmas condições da precipitação, porém com solução de NH_4OH mais diluída.

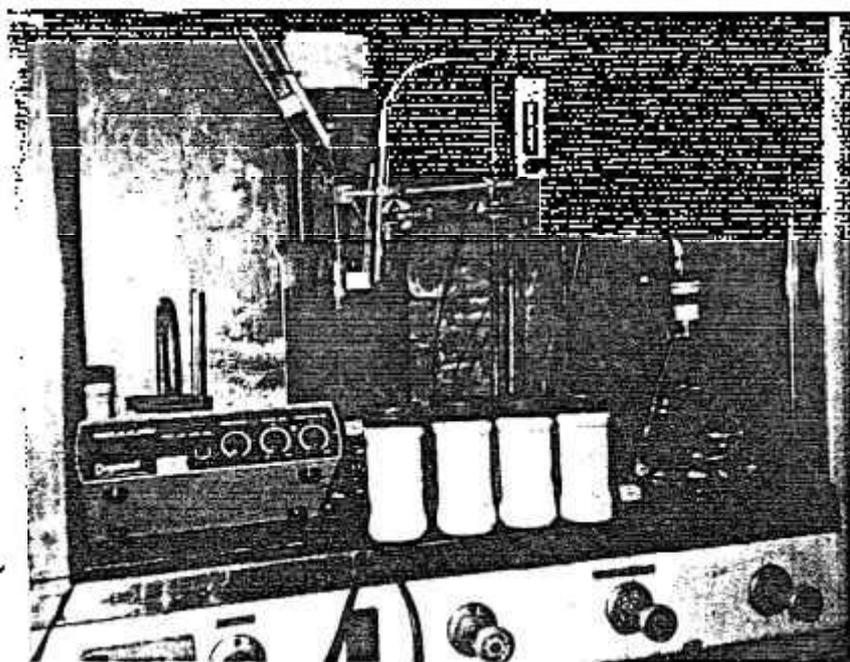


Figura IV.1 - Sistema usado na precipitação do cêrio.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Influência da concentração da solução de hidróxido de amônio

A faixa estudada de concentração de hidróxido de amônio foi 0,5 a 2 M.

Os dados na tabela IV.2 indicam que o rendimento da precipitação aumenta com o aumento da concentração da amônia. No entanto, o teor de cério no precipitado diminui. A concentração ótima para a separação do cério por este método é $\text{NH}_4\text{OH} \leq 1\text{M}$. O rendimento da precipitação pode ser aumentado com o tempo e o volume de peróxido.

TABELA IV.2 - RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO E PUREZA DO CeO_2 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

Experimento nº	NH_4OH (M)	Precipitado		Filtrado
		R_2O_3 (%)	CeO_2 (%)	
1	0,5	21,2	93	34,6
2	1,0	37,6	90	21,0
3	2,0	69,0	68	0

IV.2 - Influência do pH inicial da solução original de terras raras

Os experimentos foram realizados na faixa de pH 2 a 6, medido a cada 15 minutos. Observou-se que para qualquer pH inicial, após as primeiras gotas de peróxido, tendia a um valor estável. Nas condições do estudo, o pH atingiu 4,5, mantendo-se durante todo o experimento. Os resultados apresentados na tabela IV.3 mostram que não há variação acentuada no rendimento da precipitação na faixa de pH estudada. Nota-se, porém, que a massa do precipitado caiu no experimento onde o pH inicial da solução foi 2. Nesta acidez relativamente alta, o cério (IV) não deve sofrer hidrólise. A redução do cério IV seria favorecida com destruição do peróxido adicionado.

Com a passagem contínua de amônia, o pH vai gradativamente subindo, atingindo o valor estável, isto é, tendendo novamente a pH 4,5.

TABELA IV.3 - RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO E PUREZA DO CeO_2 EM FUNÇÃO DO pH.

Experimento Nº	pH inicial	Precipitado		Filtrado CeO_2 (%)
		R_2O_3 (%)	CeO_2 (%)	
1	6,0	37,5	91,8	20,0
2	5,5	37,5	90,0	21,2
3	5,0	37,2	90,5	22,5
4	4,0	37,2	90,0	22,0
5	3,0	37,5	90,3	21,0
6	2,0	34,9	90,0	23,9

IV.3 - Influência do tempo e do volume de peróxido adicionado

Nos experimentos realizados o tempo de hidrólise variou de 2 a 5 horas. O volume de H_2O_2 adicionado variou de 20 a 50 mL, correspondendo a um excesso de 415 a 1037% em peróxido, em relação à reação estequiométrica. Na tabela IV.4 apresentam-se os resultados. Os dados mostram que o rendimento da precipitação aumenta com o tempo e o excesso de peróxido, assim como piora a pureza do cério. Um excesso de peróxido, no entanto, é necessário para a completa precipitação do cério. O baixo rendimento na oxidação do cério pelo peróxido deve-se ao grande número de reações paralelas [2,8].

TABELA IV.4 - RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO E PUREZA DO CeO_2 EM FUNÇÃO DO TEMPO E DO VOLUME DE H_2O_2 .

Experimento Nº	Tempo (h)	Volume H_2O_2 (mL)	Precipitado		Filtrado CeO_2 (%)
			R_2O_3 (%)	CeO_2 (%)	
1	2,0	20	37,5	91,8	20,1
2	2,5	25	42,9	90,0	14,7
3	3,0	30	46,3	86,0	13,1
4	3,5	35	46,5	84,0	14,9
5	4,0	40	58,1	80,0	1,3
6	4,5	45	60,8	78,9	< 1
7	5,0	50	66,9	77,5	< 1

IV.4 - Influência da temperatura

Para a separação do cério, a variação da temperatura foi desde a ambiente até 80°C . O tempo gasto em cada experimento foi de 3,5 horas e o consumo de peróxido de 35 mL.

Na tabela IV.5 mostra-se que a pureza e o rendimento do cério aumentam com a temperatura.

TABELA IV.5 - RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO E PUREZA DO CeO_2 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Experimento Nº	Temperatura	Precipitado		Filtrado
		R_2O_3 (%)	CeO_2 (%)	CeO_2 (%)
1	ambiente	42,7	80,0	22,4
2	40	45,7	81,1	18,3
3	50	46,3	83,6	15,4
4	60	46,3	84,0	15,0
5	80	49,0	90,2	5,4

IV.5 - Influência da concentração inicial de terras raras

Foram feitos experimentos variando-se a concentração das terras raras com o objetivo de verificar possível aumento na pureza do precipitado, assim como diminuir o consumo de peróxido. As seguintes concentrações de lantanídeos foram estudadas: 36,25; 50,75; 72,50 e 101,50 g/L. Na tabela IV.6 mostram-se os experimentos e resultados.

Os dados indicam que com o aumento da concentração de terras raras aumenta o rendimento e a pureza do precipitado, demonstrando que houve um aproveitamento melhor do peróxido.

O tempo dos experimentos foi de 3,5 horas e o volume de peróxido de 35 mL.

TABELA IV.6 - RENDIMENTO DA PRECIPITAÇÃO E PUREZA DO CeO_2 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS DE TERRAS RARAS.

Experimento Nº	R_2O_3 (g/L)	Precipitado	
		R_2O_3 (g)	CeO_2 (%)
1	36,25	16,18	85
2	50,00	16,18	85
3	72,50	18,50	90
4	101,50	19,92	89

IV.6 - Purificação do Cério

A lixiviação com ácido nítrico [4] dos hidróxidos de cério, recentemente precipitados, elevou a pureza do cério para 95%.

A dissolução seguida de reprecipitação, no sistema $H_2O_2/NH_4OH/ar$, dos hidróxidos de 90% CeO_2 produziu um cério com pureza maior que 99%.

V - COMENTÁRIOS

O uso de amônia em lugar de uréia e a possibilidade de se usar temperatura mais baixa que $90^{\circ}C$ constituem-se nas principais vantagens do método proposto para a separação do cério das terras raras, em relação àquele estudado por Umeda [4].

A aplicação do método na indústria pode ser viável, haja visto que as duas vantagens mencionadas diminuem o custo do processo. Foram realizados alguns ensaios com amônia gasosa, diluída em ar comprimido, em escala maior. A separação do cério apresentou resultados semelhantes ao estudo realizado, quando a amônia foi carregada de uma solução de hidróxido de amônio diluído via ar comprimido. O fluxo proveniente de um cilindro de amônia foi diluído em ar comprimido, em uma caixa misturadora de gases. Controlou-se a vazão de amônia e do ar comprimido antes da mistura. Outro controle foi realizado após a caixa de gases, no fluxo passado pela solução de terras raras. O processo é semelhante ao usado neste trabalho, porém, o arraste de amônia tende a ser constante, pois a vazão é mantida constante, o que se supõe não acontece no carregamento de amônia por

passagem de ar comprimido por solução de hidróxido de amônio. A otimização do método, no entanto, ainda não foi feita. O uso industrial também dependerá de uma avaliação técnica e econômica dos vários métodos existentes.

VI - BIBLIOGRAFIA

- [1] MOELLER, T. Chemistry of lanthanides. New York, Van Nostrand Reinhold, 1963.
- [2] GOLINSK, M. & KORPAK, W. Precipitation of cerium from rare earth nitrate solution by hydrolysis in the presence of hydrogen peroxide. Livermore, California Univ., Lawrence Radiation Lab., 1967. (UCRL-Trans. 10512).
- [3] CARVALHO, R. Separação de terras raras: alguns fatores que influem no fracionamento por troca iônica. São Paulo, 1980. (Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- [4] UMEDA, K. & ABRAO, A. Obtenção de óxidos de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com uréia e água oxigenada. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-382).
- [5] BOCHINSKI, J.; SMUTZ, M.; SPEDDING, F.H. Separation of monazite rare earths by solvent extraction. Ind. Eng. Chem. 50:157-60, 1958.
- [6] KIRBY, R.W. Preparation of radiochemically pure cerium by solvent extraction. Anal. Chem., 29:1599-601, 1957.
- [7] WARF, J.C. Extraction of cerium (IV) nitrate by butyl phosphate. J. Am. Chem. Soc., 71:3257-60, 1949.
- [8] VICKERY, R.C. Chemistry of the lanthanous. London, Butterworths, 1953.

I - INTRODUÇÃO

Neste capítulo procura-se fazer uma revisão resumida dos principais aspectos da separação das terras raras por troca iônica. A escolha da técnica de troca iônica para o trabalho de separação das terras raras, após a separação do cério, deve-se ao conhecimento acumulado no IPEN e à maior facilidade de separação, principalmente em se tratando da obtenção de óxidos puros.

Os óxidos de terras raras de elevada pureza apresentam hoje uma grande demanda e são muito difíceis de serem obtidos. A obtenção e disponibilidade desses óxidos, mesmo em escala pequena, viabiliza sua aplicação na área analítica, pouco desenvolvida no Brasil, assim como das próprias técnicas de separação e outras pesquisas, como por exemplo a supercondutividade, de muita importância atualmente.

II - RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

Resinas iônicas (1-3) são polímeros aos quais se ligam grupos químicos ionizáveis que possibilitam o processo de troca iônica. De acordo com a natureza elétrica desses grupos tem-se resina aniônica ou resina catiônica. A resina aniônica possui grupos positivos ligados ao polímero e a resina catiônica grupos negativos. Esses grupos são introduzidos na rede polimérica por reação química. A carga elétrica destes grupos é compensada por um íon de carga oposta. Exemplo: o grupo sulfônico ($-SO_3$) de uma resina é compensado por um próton ou por um Na^+ . A troca realiza-se por substituição deste íon. Em uma resina aniônica, com grupo fixo compensado eletricamente por anions Cl^- , este, por ser trocável, pode ser substituído por outro ânion, exemplo o OH^- .

Comercialmente, produzem-se resinas de troca iônica a partir de uma matriz composta por um copolímero do estireno com uma taxa variável de divinilbenzeno (DVB).

A matriz de poliestireno-DVB é transformada em resina de troca iônica fortemente ácida por sulfonação direta e a resina de troca iônica fortemente básica por clorometilação seguida de aminação. Estas reações são ilustradas a seguir:

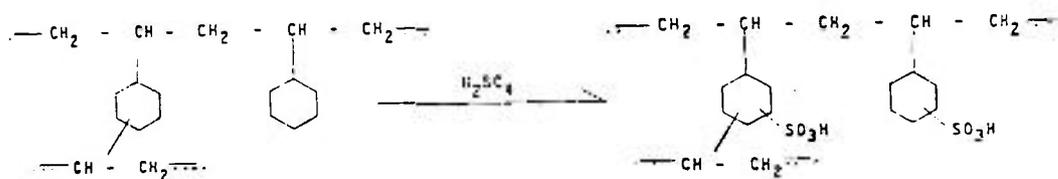


Figure V.1 - Trocador catiônico

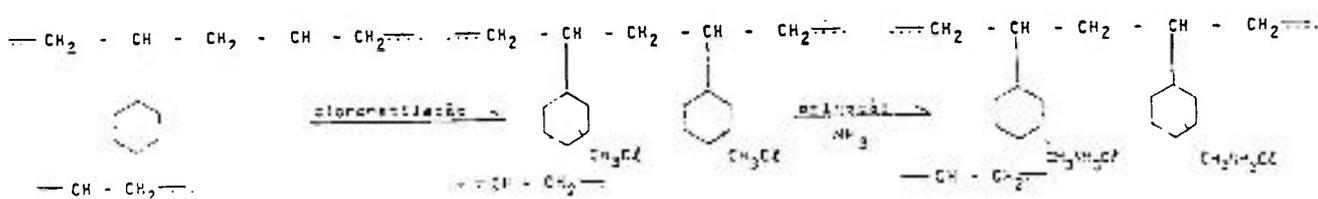


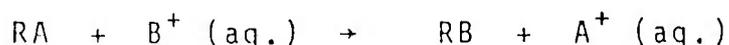
Figure V.2 - Trocador aniônico

II.1 - Substituição de Íon na Resina

O processo de troca iônica, considerado como uma substituição de íons, é facilitado pela estrutura tridimensional de polímero de rede cruzada, que facilita a difusão de íons para dentro e para fora. O processo de troca iônica é reversível e controlado por mecanismo cinético.

II.1.1 - Reversibilidade

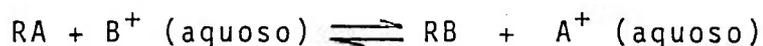
Nas resinas modernas, as substituições por troca iônica são perfeitamente reversíveis. Por exemplo: seja A^+ o cátion associado na resina ao grupo negativo R^- . Tratando-se a resina com excesso de um eletrólito B^+ , ela pode ser convertida inteiramente na forma (B^+) desejada. A seguinte substituição ocorre:



Os íons A^+ podem ser completamente deslocados por B^+ , se re movidos continuamente após a troca.

II.1.2 - Equilíbrio

Se R^-A^+ está em contato com uma quantidade limitada de B^+ (aquoso), então, um equilíbrio é eventualmente alcançado, representado pela reação:



A posição de equilíbrio dependerá das quantidades relativas de RA e B^+ (aquoso), e, também, da natureza química de A^+ e B^+ . Ha vendo outros íons além de A^+ e B^+ , eles também participarão e te rão influência no equilíbrio.

II.1.3 - Seletividade

Sendo as forças que atuam entre a resina e o íon em solução de natureza eletrostática, naturalmente é de se esperar que a atra ção seja diferente para íons diferentes. A resina apresenta deter minado grau de preferência para um íon em relação a outro, até mes mo quando eles estão presentes em quantidades equivalentes. Muitas aplicações em troca iônica dependem desse fenômeno, que é a seleti vidade.

Para a reação de equilíbrio acima a seletividade é represen tada por:

$$K = \frac{C_{B^+} \cdot C_{A^+}}{C_{A^+} \cdot C_{B^+}}$$

C_{B^+} e C_{A^+} representam as concentrações de B^+ e A^+ na resi na.

K_A^B representa o coeficiente de seletividade, o qual mede a tendência da resina para concentrar B em preferência a A, se $K_A^B > 1$. Se $K_A^B < 1$, a resina retém mais fortemente A que B, e, se $K_A^B = 1$, sig nifica que não há seletividade, ou igual afinidade para A e B.

II.2 - Coluna de Troca Iônica

Em operações com resina iônica, esta, geralmente, é empaco tada na forma de leito estacionário numa coluna.

A solução contendo os íons a serem adsorvidos para posterior separação, chamada de solução carga, de carregamento, ou influente, entra no sistema, fluindo pela resina, sob vazão controlada. Geralmente, o influente fica em um reservatório acima da coluna. A passagem do fluxo de líquido através do leito da coluna é chamada percolação. A altura do reservatório influencia a vazão da solução, em trabalhos à pressão atmosférica. A sorção do influente se dá por deslocamento do íon inicialmente fixado na resina, segundo os coeficientes de seletividade relativos. A solução que sai da coluna é chamada efluente. A separação é realizada por substituição seletiva, podendo ser melhorada por uso de complexantes, por uma solução denominada eluente. Na figura V.3 representa-se uma coluna típica usada em trabalhos de pequena escala.

Para cromatografia em temperatura acima ou abaixo da ambiente, usa-se uma camisa em torno da coluna, permitindo a entrada e a saída de água, ou fluido que pode ser circulado de um termostato por meio de uma bomba.

A coluna é dimensionada de acordo com as massas de íons trocáveis e o tipo de processo a ser realizado. A relação altura/diâmetro pode ser importante, dependendo do tipo de trabalho, especialmente aquele da natureza analítica.

O tamanho do grão de resina é um parâmetro importante na troca iônica. Para colunas grandes indicam-se resinas com granulometria de 50-100 mesh. Em colunas pequenas, geralmente para uso analítico, pode-se usar partículas menores.

A compactação de partículas muito pequenas em colunas grandes promove a queda da vazão a níveis muito baixos, inviáveis ao trabalho.

II.2.1 - Eficiência da coluna de troca iônica

Martin e Synge [4], Mayer e Tompkin [5] e Glueckauf [6] desenvolveram tratamentos matemáticos para expressar os parâmetros da eficiência de uma coluna em função da altura equivalente de placas teóricas (HETP). Eles consideraram as colunas como um número limitado de pratos teóricos, dentro dos quais se estabelece o equilíbrio entre duas fases: uma líquida e outra sólida, esta constituída pela resina.

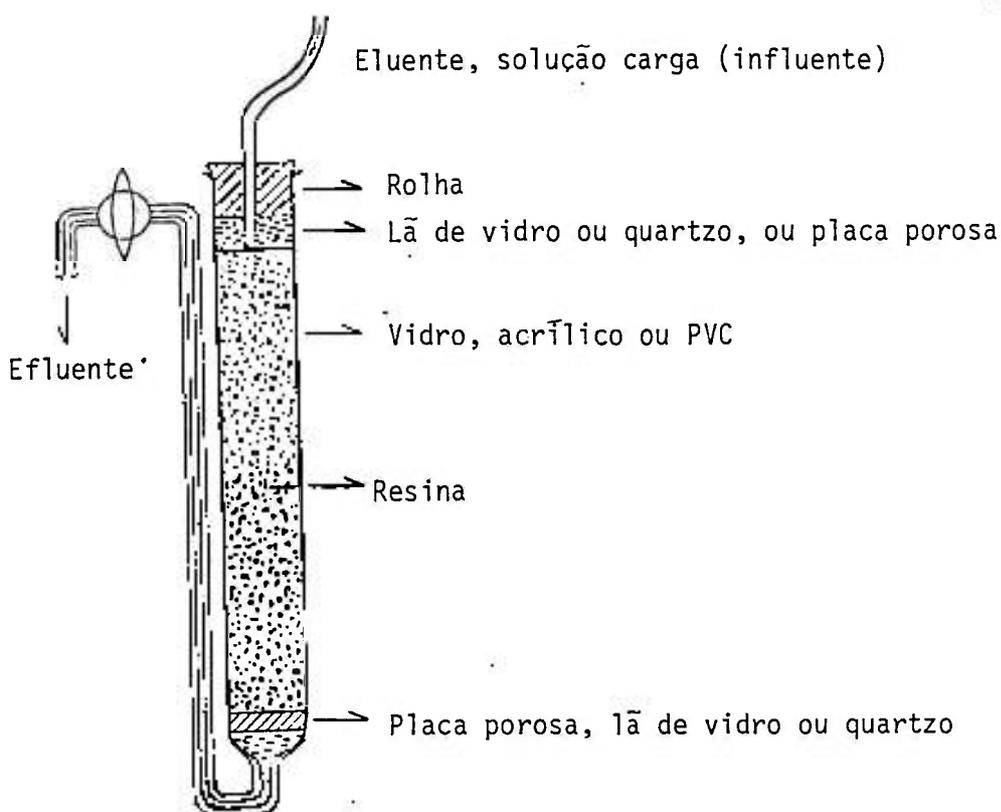


Figura V.3 - Coluna de troca iônica típica.

II.3 - Separações por troca iônica

Fator muito importante no processo de separação por troca iônica é o movimento de um dado soluto percolando no leito de resina. Este deslocamento depende de uma fração F_1 , adsorvida ou trocada, em equilíbrio com a sua concentração C_1 em solução. Geralmente F_1 é uma função não somente de C_1 , mas também de todos os outros solutos em solução.

II.3.1 - Coeficientes de distribuição

Um caso especial existe quando F_1/C_1 é constante e independente de C_1 e todas as outras concentrações:

$$F_1/C_1 = K_{d1}$$

onde K_{d1} é chamado de coeficiente de distribuição da espécie I.

II.3.2 - Fator de separação

O movimento do soluto I ao longo da coluna é inversamente proporcional a K_{d1} , e, portanto, duas espécies com diferentes valores de K_d serão separadas em uma taxa que é proporcional aos seus coeficientes de distribuição. Assim, o fator de separação é dado por:

$$\text{fator de separação} = \alpha = K_{d2}/K_{d1} = F_2 \cdot C_1 / C_2 \cdot F_1 = K_{21}$$

A eficiência da separação dos dois íons depende dos valores de K_{21} . Para $\alpha = 1$, $K_{d1} = K_{d2}$, não há separação.

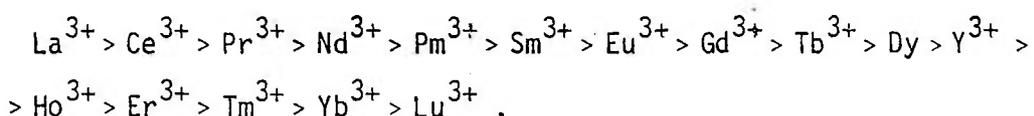
III - A SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

O processo de separação das terras raras por troca iônica consiste basicamente na sorção dos elementos lantanídeos em resina catiônica forte e sua posterior eluição. Embora os coeficientes de distribuição sejam próximos uns dos outros, o êxito no fracionamento depende do efeito de complexação dos lantanídeos durante a eluição.

III.1 - Sorção das terras raras

A sorção dos lantanídeos é realizada por substituição do íon positivo fixado inicialmente na resina. Diz-se que uma resina está na forma ácida ou na forma amônio, se o íon H^+ ou NH_4^+ , respectivamente, constituem-se nos íons trocadores da resina. A retenção segue o grau de preferência da resina para cada íon. Quanto maior o tamanho do íon hidratado menor a fixação pela resina. Em relação às terras raras, o tamanho do íon hidratado cresce com o número atômico [7]. Deste modo, o $La(H_2O)_n^{3+}$ é mais fortemente retido que o $Lu(H_2O)_n^{3+}$. Assim, enquanto o lutécio vai sendo deslocado para baixo, o lantânio tende a se concentrar no topo da coluna.

Spedding e Daane [8] observaram a seguinte ordem de retenção das terras raras em resina catiônica forte:



O fracionamento das terras raras durante a sorção, entretanto, é mínima. Foram observados [7] valores de α bem próximos da unidade, significando que as diferenças de afinidade entre as várias terras raras e a resina são pequenas, principalmente entre duas terras raras adjacentes.

O fator de separação entre duas terras raras, TR_1 e TR_2 , sendo percoladas em uma resina catiônica forte, será:

$$\alpha = K_{d_{TR_2}} / K_{d_{TR_1}} \approx 1$$

Os coeficientes de distribuição das várias terras raras têm valores muito próximos, mas mesmo assim consegue-se um aumento do fator de separação [7,9] usando-se o artifício da eluição por um agente complexante. Além disso a eficiência e o sucesso do fracionamento individual dos lantanídeos depende da otimização dos parâmetros de eluição.

III.2 - Eluição

As terras raras formam complexos altamente estáveis com vários ligantes. A atração eletrostática entre o ligante e o metal aumenta de câtion para câtion, para um mesmo estado de oxidação, quando o raio do câtion diminui. Para os elementos constituintes das terras raras, o raio do câtion diminui com o aumento do número atômico, contração lantanídica [9,10]. Na eluição com um agente complexante tem-se complexos mais estáveis para o lutécio, seguindo em ordem decrescente do número atômico, até o lantânio. O ítrio, que por muitos autores também é considerado um elemento lantanídico, por possuir propriedades químicas e físicas semelhantes às do grupo, neste caso, não acompanha a seqüência da eluição. Os complexos de ítrio aparecem entre os de disprósio e térbio [11], contrariando a regra, haja visto que pelo número atômico deveria ser o mais fortemente retido pela resina e seu complexo o menos estável, sendo portanto, o último a ser eluído, após o lantânio.

A escolha do agente complexante é determinada visando-se a melhor separação entre as várias bandas de terras raras. Quanto maior a diferença entre as constantes de formação dos complexos formados pelo eluente e o lantanídeo fixado na resina, melhor a se

paração. No entanto, em separações industriais, o fator econômico influi bastante na escolha do complexante. Nesse caso, a recuperação do eluente é um fator muito importante.

Vários agentes complexantes já foram estudados em trabalhos de fracionamento das terras raras (12-25): ácido cítrico, ácido lático, ácido glicólico, EDTA, NTA e DCTA. Nesses trabalhos mostram-se principalmente estudos de condições de eluição.

III.3 - Ácido Etilenodiaminotetraacético

Este complexante, geralmente na forma de seus sais de amônio, constitui-se em eluente muito usado no fracionamento das terras raras, inclusive industrialmente, por ser de fácil recuperação. Quando usado, a resina não deve estar na forma H^+ . Nas reações de troca forma-se o ácido livre (EDTA), pouco solúvel, que precipita sobre os grãos de resina, inviabilizando o processo. Geralmente, o íon H^+ da resina $R-H^+$, forma na qual é fornecida pelos fabricantes ou condicionada por regeneração com ácidos minerais, é completamente substituído pelo cátion NH_4^+ , por tratamento da resina com cloreto ou hidróxido de amônio. Porém, mesmo na forma amônio, a precipitação do EDTA pode ocorrer. Umeda e Abrão [26], usando meio tamponado, solucionaram completamente o problema.

Wheelwright e colaboradores [27] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados pelos íons metálicos das terras raras e o ânion do EDTA, por potenciometria e polarografia. Na figura V.4 apresentam-se as constantes de estabilidade para os vários cátions.

III.4 - Aspectos teóricos da separação das terras raras

Os desenvolvimentos matemáticos realizados por Mayer e Tompkin [5] e outros pesquisadores [4,6] foram muito importantes para o entendimento teórico das separações das terras raras por troca iônica. Este é um trabalho bastante complexo, principalmente em se tratando da obtenção de óxidos individuais de alta pureza, devido às propriedades semelhantes dos lantanídeos.

Os principais parâmetros que influenciam a separação dos elementos lantanídeos são: a resina, o tamanho do grão da resina, a forma da resina, a distribuição e a concentração das terras raras na solução influente, o pH da solução influente, a vazão de

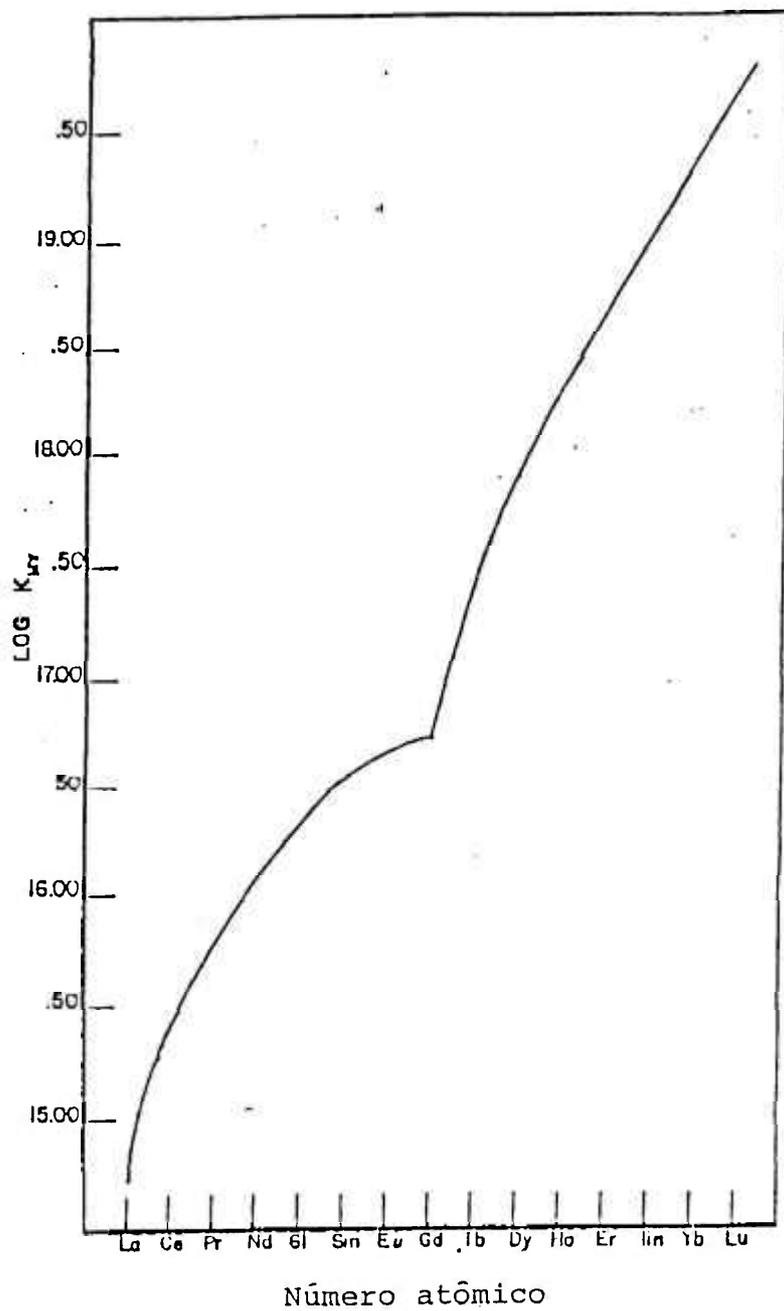


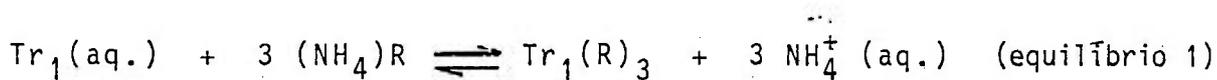
Figura V.4 - Logarítmo das constantes de formação dos complexos versus o número atômico.

sorção, os agentes complexantes, a concentração dos complexantes, o pH do eluente, a temperatura do eluente e a vazão de eluição.

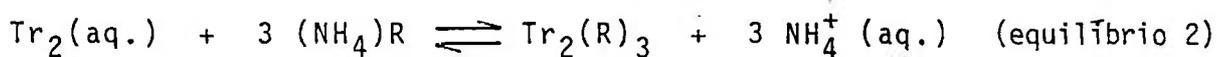
O estudo exaustivo de cada parâmetro é um trabalho muito de morado e quase inviável. Antes do desenvolvimento de uma teoria que se aplicasse às separações dos lantanídeos, os trabalhos eram um verdadeiro artesanato, totalmente empíricos, extensos e intermináveis.

Em resumo, o que acontece na coluna de troca iônica pode ser relatado da seguinte maneira:

Sejam duas terras raras Tr_1 e Tr_2 adsorvidas em uma resina catiônica forte (R). Na primeira parte do trabalho, que consiste da percolação da solução carga na coluna, com a resina na forma NH_4^+ , sob vazão constante e controlada para o atendimento dos requisitos cinéticos do processo, tem-se, no equilíbrio:



e



Os coeficientes de distribuição para os elementos Tr_1 e Tr_2 são dados pelas equações 1 e 2, relativos aos equilíbrios acima, respectivamente:

$$K_{d1} = C_{Tr_1-R} / C_{Tr_1^{3+}}(aq.) \quad (\text{equação 1})$$

e

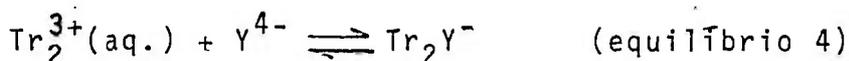
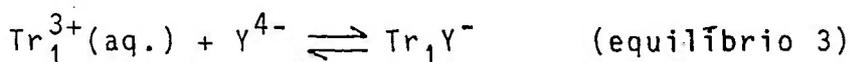
$$K_{d2} = C_{Tr_2-R} / C_{Tr_2^{3+}}(aq.) \quad (\text{equação 2})$$

Considerou-se aqui somente a afinidade da resina para os cátions 1 e 2, $Tr-R$ corresponde ao elemento ligado à resina e C a concentração.

O fator de separação entre as duas terras raras na sorção pela resina, por troca com o íon NH_4^+ , é dado pela relação entre os coeficientes de distribuição:

$$\alpha_R = (C_{Tr_1-R} / C_{Tr_1^{3+}}(aq.)) \cdot (C_{Tr_2^{3+}}(aq.) / C_{Tr_2-R}) \quad (\text{equação 3})$$

Supondo-se que na operação seguinte usou-se o sal de amônio do EDTA para a eluição, em pH tal que a complexação dos lantanídeos seja máxima, tem-se no equilíbrio:



As constantes de formação dos respectivos complexos são:

$$K_1 = C_{\text{Tr}_1\text{Y}^-} / C_{\text{Tr}_1^{3+}} \cdot C_{\text{Y}^{4-}} \quad (\text{equação 4})$$

e

$$K_2 = C_{\text{Tr}_2\text{Y}^-} / C_{\text{Tr}_2^{3+}} \cdot C_{\text{Y}^{4-}} \quad (\text{equação 5})$$

Considerando-se a complexação das terras raras conforme as reações 3 e 4 e substituindo-se nas equações 1 e 2 o novo valor da concentração de terras raras na fase aquosa com os íons complexados e não complexados, os novos valores dos coeficientes de distribuição são:

$$K_{d1} = C_{\text{Tr}_1\text{-R}} / C_{\text{Tr}_1^{3+}}(\text{aq.}) + C_{\text{Tr}_1\text{-Y}^-}(\text{aq.}) \quad (\text{equação 6})$$

e

$$K_{d2} = C_{\text{Tr}_2\text{-R}} / C_{\text{Tr}_2}(\text{aq.}) + C_{\text{Tr}_2\text{-Y}^-}(\text{aq.}) \quad (\text{equação 7})$$

Combinando-se adequadamente as equações pode-se escrever os novos valores de K_d em função dos coeficientes de distribuição relativos ao carregamento da resina (K_d^R), os valores das constantes de estabilidade (K) e a concentração do agente complexante ($C_{\text{Y}^{4-}}$):

$$K_{d1} = K_{d1}^R / (1 + K_1 \cdot C_{\text{Y}^{4-}}(\text{aq.})) \quad (\text{equação 8})$$

e

$$K_{d2} = K_{d2}^R / (1 + K_2 \cdot C_{\text{Y}^{4-}}(\text{aq.})) \quad (\text{equação 9})$$

Deste modo, o novo valor do fator de separação para as terras raras 1 e 2 será dado pela expressão:

$$\alpha = K_{d2} / K_{d1} = (K_{d2}^R \cdot K_2) / (K_{d1}^R \cdot K_1) \quad (\text{equação 10})$$

Simplificando a equação 10 tem-se:

$$\alpha = \alpha_R (K_2/K_1) \quad (\text{equação 11})$$

A equação 11, novo valor do fator de separação, foi obtida considerando-se tanto a seletividade da resina para os íons, quanto a estabilidade dos complexos formados entre os lantanídeos e o complexante. Demonstra-se aqui a melhora na separação, pois existe uma diferença acentuada nos valores das constantes de estabilidade dos complexos das terras raras com o EDTA quando comparados aqueles da afinidade dos íons pela resina.

III.5 - Íons retentores e a eluição com EDTA

O EDTA é amplamente usado em separações de terras raras, mesmo em escala de produção [17]. No entanto, alguns cuidados devem ser tomados para se evitar a sua precipitação nos poros da resina, provavelmente como ácido livre, H_4EDTA , durante a eluição. Em resinas na forma H^+ esta precipitação é muito favorecida. O problema pode ser minimizado usando-se a resina na forma $R-NH_4$. Spedding e colaboradores [28] sugeriram ainda o uso de íons retentores como o Fe^{3+} , Cu^{2+} e o Ni^{2+} . Powell [29] propôs o Zn^{2+} e Atalla [30] usou o Mn^{2+} . Além disso, na prática, notou-se que os íons retentores aumentavam a eficiência das separações. Geralmente, os íons escolhidos para cisalhadores possuem menor afinidade para as resinas do que aquelas das terras raras; também alguns deles como Fe^{3+} e Cu^{2+} , formam complexos mais estáveis com o agente complexante. Com estas duas características os complexos dos íons retentores são os primeiros a saírem da coluna.

No entanto, Umeda e Abrão [26] usaram a resina na forma NH_4^+ e Cu^{2+} como íon retentor e mesmo assim tiveram problemas de precipitação do EDTA na coluna, resolvidos com a adição de ácido acético ao eluente e controle de pH.

A partir da sugestão de Spedding e Powell, a maioria dos trabalhos de separações das terras raras por EDTA faz uso do íon retentor, mesmo com a resina na forma NH_4^+ [2,30,31,32,33].

IV - BIBLIOGRAFIA

- [1] KITCHENER, J.A. Ion-exchange resin. London, Methuen, 1957.
- [2] DUOLITE ion exchange manual. Redwood City, Calif., Diamond Alkaly Co., Western Division, 1960.
- [3] ABRAÃO, A. Operações de troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972.
- [4] MARTIN, A.J.P. & SYNGE, R.L.M. A new form of chromatogram employing two liquid phases. 1- A theory of chromatography. 2- Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. Biochem. J., 35:1358-68, 1941.
- [5] MAYERS, S.W. & TOMPKINS, E.R. Ion exchange as a separation method. IV. A theoretical analysis of the column separations process. J. Am. Chem. Soc., 69:2866-74, 1947.
- [6] GLUECKAUF, E. Principles of operation of ion exchange columns, In: SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY. Ion exchange and its applications: papers read at the conference..., held in London, 5-7 Apr., 1954. London, 1955. p.34-46.
- [7] MOELLER, T. Chemistry of lanthanides. New York, Van Nostrand Reinhold, 1963.
- [8] SPEDDING, F.H. & DAANE, H.A. The rare earths. New York, Willey, 1961.
- [9] TOPP, N.E. The use of complexing agent for rare earth separation by ion-exchange techniques. Chem. Ind. (London), :1320-3, 1956.
- [10] PEARCE, D.W.; BARTHAUER, G.L.; RUSSELL, R.G. The rare earths elements and their compounds. Inorg. Synth., 2:58-61, 1946
- [11] BRILL, J.K.; FEDERGRÜN, L.; LOURENÇO, S.A. Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. (IEA-Pub-116).

- [12] SPEDDING, F.H.; VOIGT, A.F.; GLADROW, E.M.; SLEIGHT, N.R.
The separation of rare earth by ion exchange. I. Cerium and yttrium. J. Am. Chem. Soc., 69:2777-81, 1947.
- [13] TOMPLINS, E.R.; KHYM, J.X.; COHN, W.E. Ion-exchange as a separation method. I. The separation of fission-produced radioisotopes, including individual rare earths, by complexing elution from amberlite resin. J. Am. Chem. Soc., 69:2769-77, 1947.
- [14] MARINSKY, J.A.; GLENDENIN, L.E.; CORYELL, C.D. The chemical identification of radioisotopes of neodymium and of element 61. J. Am. Chem. Soc., 69:2781-5, 1947.
- [15] KETELLER, B.H. & BOYD, G.E. Further studies of the ion-exchange separation of the rare earths. J. Am. Chem. Soc., 73:1862-3, 1951.
- [16] HARRIS, D.H. & TOMPKINS, E.R. Ion exchange as a separations method. II. Separations of several rare earths of cerium group (La, Ce, Pr and Nd). J. Am. Chem. Soc., 69:2792-800, 1947.
- [17] SPEDDING, F.H.; FULMER, E.I.; BUTLER, T.A.; GLADROW, E.M.; GORBUSH, M.; POSTER, P.E.; POWELL, J.E.; WRIGHT, J.M.
The separation of rare earths by ion exchange. III. Pilot Plant scale separations. J. Am. Chem. Soc., 69:2812-8, 1947.
- [18] SPEDDING, F.H.; FULMER, E.I.; BUTLER, T.A.; POWELL, J.E.
The separation of rare earths by ion exchange. IV. Further investigations concerning variables involved in the separation of samarium, neodymium and praseodymium. J. Am. Chem. Soc., 72:2349-54, 1950.
- [19] SPEDDING, F.H. & POWELL, J.E. The separation of rare earths by ion exchange. VIII. Quantitative theory of the mechanism involved in elution by dilute citrate solutions. J. Am. Chem. Soc., 76:2550-70, 1954.

- [20] SPEDDING, F.H.; VOIGT, E.M.; GLADROW, N.R.; SLEIGHT, J.E.; POWELL, J.E.; WRIGHT, J.M.; BUTLER, T.A.; FIGARD, P. The separation of rare earths by ion exchange. II. Neodymium and praseodymium. J. Am. Chem. Soc., 69:2786-92, 1947.
- [21] SPEDDING, F.H. & POWELL, J.E. The separation of rare earths by ion exchange. VII. Quantitative data for the elution of neodymium. J. Am. Chem. Soc., 76:2545-50, 1954.
- [22] VICKERY, R.C. Separation of the lanthanons by ion exchange. A comparison of eluants. J. Chem. Soc., :4357-67, 1952.
- [23] DEVAULT, D. The theory of chromatography. J. Am. Chem. Soc., 65:532-40, 1943.
- [24] FITCH, F.T. & RUSSELL, D.S. The separation of the rare earths by ion-exchange procedures. Can. J. Chem., 29:363-71, 1951.
- [25] KETELLER, B.H. & BOYD, G.E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. IV. The separation of the yttrium group rare earths. J. Am. Chem. Soc., 69:2800-12, 1947.
- [26] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Separação dos elementos lantanídios individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-395).
- [27] WHEELWRIGHT, J.; SPEDDING, F.H.; SCHWARZENBACH, G. The stability of rare earth complexes with ethylenediamine-tetraacetic acid. J. Am. Chem. Soc., 75:4196-201, 1953.
- [28] SPEDDING, F.H.; POWELL, J.E.; WHEELWRIGHT, J. The separation of adjacent rare earths with ethylenediamine-tetraacetic acid by elution from an ion-exchange resin. J. Am. Chem. Soc., 76:612-3, 1954.

- [29] POWELL, J.E. The separation of rare earths by ion exchange. Progress Sci. Technol. Rare Earths, 1:62, 1964.
- [30] ATALLA, L. Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica à determinação dos elementos das terras raras em óxidos de ítrio. São Paulo, 1976. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
- [31] INDIA. Patent 65020. A process for separation for rare earth elements and yttrium by ion exchange. Krumholz, P. Aug. 21, 1958.
- [32] CARVALHO, R. Separação de terras raras: alguns fatores que influem no fracionamento por troca iônica. São Paulo, 1980. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- [33] PAVANINI, L.A.; TFOINI, E.; SERRA, O.A. Separação de terras raras pelo método de troca iônica: ions retentores Zn (II) e Cu (II) e resinas Dowex-50 X-4 e Amberlite IR-120. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 6º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. p. 225-44. (Publicação ACIESP, 36-1).

CAPÍTULO VI

FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA DAS TERRAS RARAS SEM O USO DE ION RETENTOR: OBTENÇÃO DE NEODÍMIO E LANTÂNIO DE ALTA PUREZA

- I - Introdução
- II - Parte Experimental
 - II.1 - Reagentes e Materiais
 - II.2 - Equipamentos
 - II.3 - Conjunto de colunas
 - II.3.1 - Fracionamento
 - II.3.2 - Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza
 - II.3.3 - Principais fases para a obtenção de terras raras diretamente a partir dos cloretos mistos.
 - II.4 - Procedimento
 - II.4.1 - Separação prévia do cério
 - II.4.2 - Tratamento da resina
 - II.4.3 - Sorpção das terras raras
 - II.4.4 - Preparação da carga
 - II.4.5 - Preparação do eluente
 - II.4.5.1 - Solução de EDTA-NH₄
 - II.4.6 - Eluição
 - II.4.7 - Recuperação do EDTA
 - II.4.8 - Recuperação das terras raras
 - II.5 - Condições Experimentais no fracionamento
 - II.6 - Condições experimentais na obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza.
- III - Resultados e discussão
 - III.1 - Fracionamento
 - III.1.1 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento I
 - III.1.2 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento II
 - III.1.3 - Comentários sobre os experimentos de fracionamento.
 - III.2 - Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos mistos.

- III.2.1 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento III
- III.2.2 - Nd_2O_3 e La_2O_3 obtidos no experimento III
- III.2.3 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento IV
- III.2.4 - Nd_2O_3 e La_2O_3 obtidos no experimento IV
- III.2.5 - Comentários sobre os experimentos para a obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza.

I - INTRODUÇÃO

Este capítulo dá continuidade ao anterior, no qual se mostrou um estudo para a separação de cério a partir de uma solução de cloretos mistos de terras raras.

Apresenta-se agora outro estudo para a separação das terras raras em grupos e individualmente, a partir do filtrado empobrecido em cério. Para este trabalho usou-se a técnica de troca iônica, já comentada no capítulo V. A importância deste estudo está no fato de se ter explorado a separação das terras raras na ausência de íon retentor, o qual há muito vinha sendo usado como condição indispensável para a boa resolução cromatográfica das terras raras. Dá-se ênfase nesta dissertação para esta simplificação do processo cromatográfico de fracionamento dos lantanídeos e as vantagens dele decorrente.

O procedimento consiste na sorção dos lantanídeos em resina catiônica forte e posterior eluição com ácido etileno-diamino-tetraacético tamponado com ácido acético.

Relatam-se experimentos nos quais conseguiu-se um bom fracionamento em grupos, obtendo-se frações enriquecidas nos lantanídeos pesados e uma boa separação entre os lantanídeos leves, com frações de elevada pureza.

Dá-se uma ênfase especial à preparação de lantânio e neodímio com pureza 99,5% e, com rendimento $\geq 90\%$, obtidos em uma única eluição.

Nas frações de elevada pureza determinaram-se as outras terras raras apresentando, em média, os seguintes resultados, em percentagem:

<u>Ln</u>	<u>Nd</u>	<u>La</u>
La	$\leq 0,1$	$\geq 99,88$
Ce	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Pr	$\leq 0,1$	$\leq 0,01$
Sm	$\leq 0,07$	$\leq 0,01$
Eu	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
Gd	$\leq 0,025$	$\leq 0,01$
Tb	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Y	$\leq 0,02$	$\leq 0,01$
Dy	$\leq 0,05$	$\leq 0,01$
Ho	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$
Er	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Tm	$\leq 0,01$	$\leq 0,001$
Yb	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
Nd	$\approx 99,56$	$< 0,01$

II - PARTE EXPERIMENTAL

Realizaram-se todos os experimentos usando-se o filtrado do cêrio, reunidos em duas séries:

Série 1 - "Fracionamento" - Experimentos I e II

Série 2 - "Obtenção de Nd e La" - Experimentos III, IV e V.

Conseguida uma boa resolução para neodímio e lantânio na série 1 programou-se a segunda, com o objetivo de se estabelecer as condições ótimas para a eluição dos dois elementos.

II.1 - Reagentes e Materiais

- Cloretos Mistos de Terras Raras Empobrecido em Cêrio

É o próprio filtrado do cêrio descrito no capítulo IV.

- Resina

S-100 Bayer tipo catiônica forte, 50-100 mesh, forma amônio.

- EDTA

Purificado a partir do sal dissódico.

Dissolveu-se o sal em água desionizada ou destilada. Adicionou-se HCl 1/1 até pH 1, controlado por pHmetro. Filtrou-se após 4 horas e lavou-se com HCl 0,1M. Secou-se em estufa a 90°C, por 24 horas.

- Todos os outros reagentes usados eram de grau analítico(PA).

II.2 - Equipamentos

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo 5000, acoplado a um forno de grafita HGA-400, Perkin-Elmer.

- Espectrofotômetro de Absorção Molecular, modelo 139, Perkin-Elmer.

- Espectrofotômetro modelo 356, Perkin-Elmer/Hitachi

- Polarógrafo Modelo 174, Princeton Applied Research (PAR)

- Espectrofotômetro de Fluorescência modelo MPF-2A, Perkin-Elmer.

- Espectrôgrafo de Emissão "Ebert", Jarrel-Ash.

- Espectrômetro de Emissão com fonte de plasma (ICP), Jarrel-Ash.

- Bombas de ar comprimido e vácuo, marca FANEM

- pHmetro Digital Micronal.

II.3 - Conjunto de colunas

II.3.1 - Fracionamento

Nos experimentos de fracionamento foram usadas duas colunas de vidro de 1000 mm de comprimento e 46 mm de diâmetro, conectadas em série, com capacidade para 1,5 L de resina úmida cada uma. Na figura VI.1 mostra-se o esquema usado.

II.3.2 - Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza

Usaram-se três colunas de vidro de 1000 mm de altura e 46 mm de diâmetro, conectadas em série. Colocou-se em cada coluna 1,5 L de resina úmida. Como no conjunto visto no item anterior, a resina ocupou 90% do volume da coluna, suficiente para reter 170 gramas de terras raras (R_2O_3). Na figura VI.2 apresenta-se o conjunto usado.

II.3.3 - Principais fases para a obtenção de terras raras diretamente a partir dos cloretos mistos.

Apresenta-se na figura VI.3 um diagrama simplificado das principais fases de obtenção de Sm, Nd, Pr, Ce e La diretamente a partir dos cloretos mistos de terras raras.

II.4 - Procedimento

II.4.1 - Separação prévia do cério

Fez-se a separação prévia do cério diretamente na solução de cloretos mistos de terras raras por meio de precipitação fracionada com água oxigenada/ar/hidróxido de amônio, conforme descrito no capítulo IV.

II.4.2 - Tratamento da resina

Trata-se a resina em copo com solução de NH_4OH 1/1, sob agitação constante, por 4 horas. Lava-se com água destilada até o efluente atingir pH 5. Conectam-se as colunas. O conjunto está pronto para a carga.

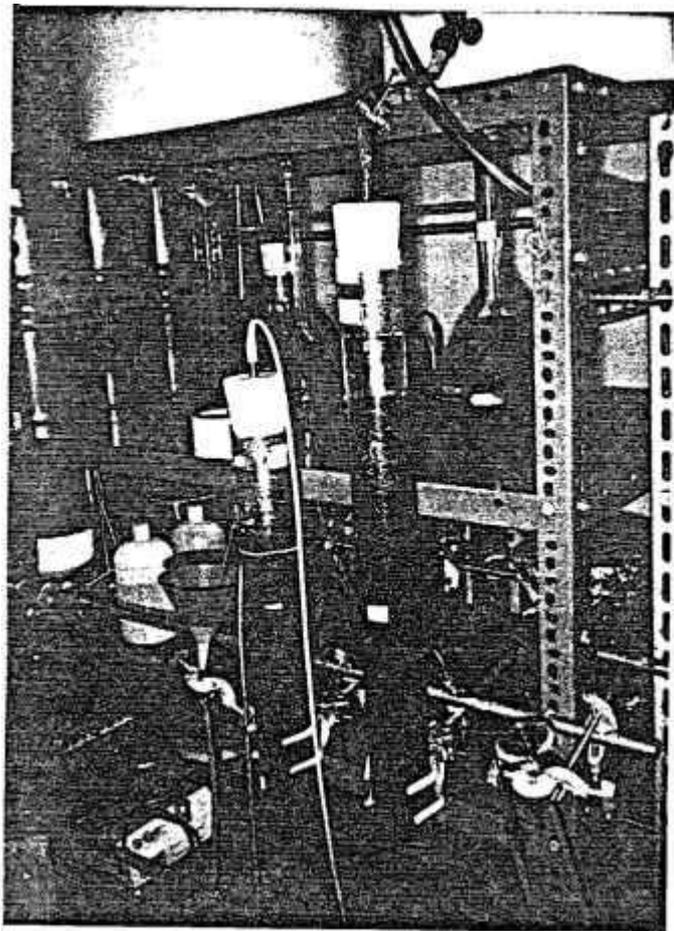


Figura VI.1 - Conjunto de colunas para o fracionamento das terras raras.

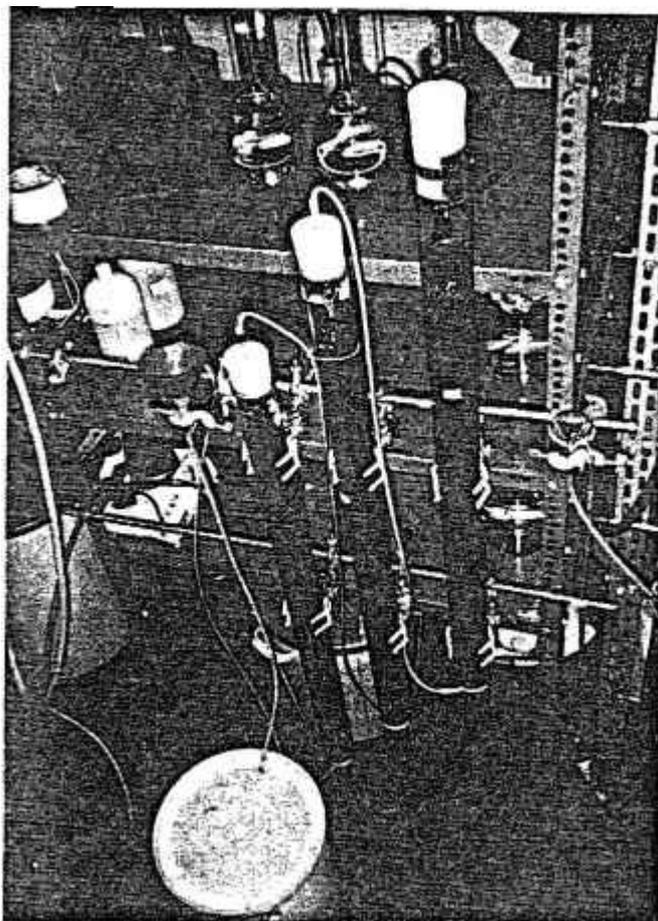


Figura VI.2 - Conjunto de colunas pa
ra a obtenção de neodí
mio e lantânio.

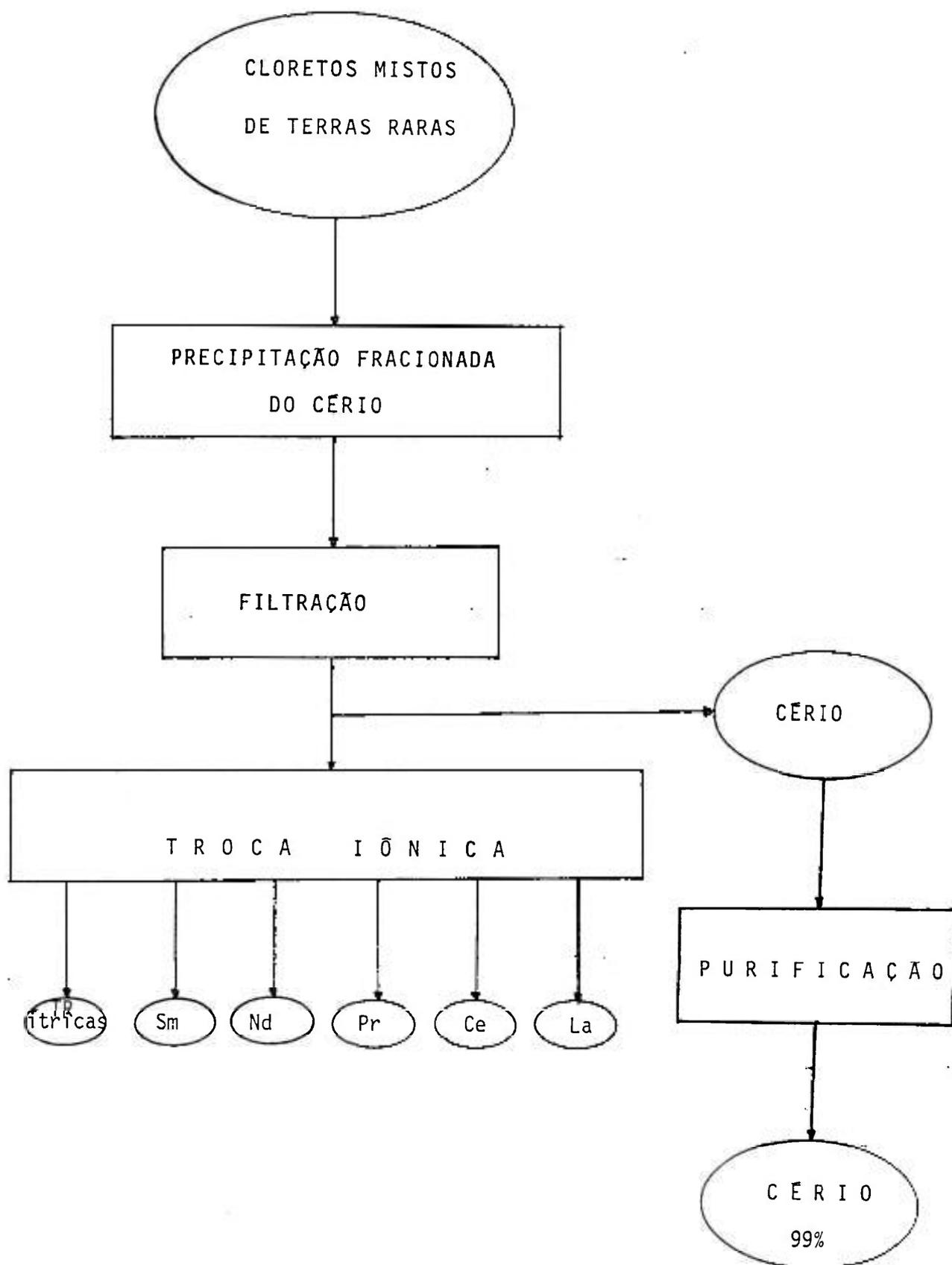


Figura VI.3 - Principais fases do processo para obtenção de terras raras leves.

II.4.3 - Sorção das terras raras

Percola-se a solução de terras raras com vazão de 6 mL/minuto. Posteriormente, lava-se com água destilada e procede-se à eluição.

II.4.4 - Preparação da carga

Dissolvem-se os óxidos mistos de terras raras, empobrecidos em cério, em HCl, a quente. Neutraliza-se o excesso de ácido com hidróxido de amônio. Leva-se parcialmente ao volume desejado, diluindo-se com água destilada e ajusta-se a pH 3, completando-se o volume.

II.4.5 - Preparação do eluente

II.4.5.1 - Solução de EDTA-NH₄

Dissolve-se o EDTA cristalizado em hidróxido de amônio e dilui-se com água desionizada nas concentrações desejadas.

II.4.6 - Eluição

A solução preparada é enviada por bombas aos reservatórios em nível acima das colunas. Procede-se à eluição por gravidade. A vazão é controlada mantendo-se um valor constante.

II.4.7 - Recuperação do EDTA

Cada fração é concentrada por evaporação até 300 mL. O EDTA é precipitado, então, por acidificação com ácido clorídrico 1/1 até pH 1 e filtrado. Lava-se o EDTA com HCl 0,1 M. Seca-se em estufa a 90°C por 24 horas e pesa-se para avaliação de sua recuperação.

II.4.8 - Recuperação das terras raras

O filtrado do EDTA é evaporado. Adiciona-se HNO₃ concentrado, evaporando-se novamente até próximo à secura. Tomam-se os nitratos em água destilada. Eleva-se a temperatura a aproximadamente 80°C e precipitam-se as terras raras com ácido oxálico 15%. Transformam-se os oxalatos em óxidos, em mufla a 900°C, seguindo-se o controle analítico.

II.5 - Condições Experimentais no fracionamento

Série 1 - Experimento I

Os experimentos I e II visaram somente avaliar a possibilidade de uso da troca iônica sem íon retentor e a recuperação do EDTA e terras raras. Percolaram-se 36 gramas de R_2O_3 . Variou-se a concentração de EDTA desde 0,01 M até 0,04 M. ^{2 3}

Série 1 - Experimento II

Fez-se a carga com 50 gramas de óxidos mistos. Variou-se a concentração do EDTA desde 0,01 até 0,1 M.

II.6 - Condições experimentais na obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza.

Série 2 - Experimento III

Carregou-se a resina com 106 g de R_2O_3 .

Série 2 - Experimento IV

Carregou-se a resina com 320 g de R_2O_3 .

Após a sorpção das terras raras lavou-se a resina com água destilada.

Na tabela VI.1 mostra-se a composição da mistura das terras raras no influente usado nos experimentos III e IV.

TABELA VI.1 - MISTURA DAS TERRAS RARAS NO INFLUENTE DOS EXPERIMENTOS III e IV

Elemento	Lantanídeo (% R_2O_3)	
	Experimento III	Experimento IV
*La	41	43
Ce	12	4,8
Pr	7,4	8,2
Nd	30	31
Sm	3,5	4
Eu	0,08	0,06
Gd	2,7	3,9
Tb	0,2	0,2
Dy	0,7	1,2
Ho	0,07	0,02
Er	0,1	0,1
Tm	0,005	0,002
Yb	0,025	0,01
Y	2,2	2,9
Lu	nd	nd

nd = não determinado

* calculado

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - Fracionamento

Nos dois experimentos da série 1, variou-se a concentração do EDTA de 0,01 a 0,04 M com o objetivo de observar a sua influência no fracionamento. Usou-se eluente de concentração mais baixa para as soluções de terras raras de menor concentração visando enriquecimento dos lantanídeos pesados. Os teores muito baixos desses elementos na solução influente torna inviável seu fracionamento. Aumentou-se a concentração do eluente para concentrações maiores dos lantanídeos para diminuir o tempo de eluição. No início o tempo foi de 4 horas, haja visto a pequena massa de terras raras na resina. Procurou-se com isso a obtenção de frações com quantidades de R_2O_3 suficientes para serem processadas, isto é, rompimento do complexo e recuperação na forma de óxidos.

Após algumas frações, diminuiu-se o tempo de eluição de 4 para 2 horas, visando obter maior número de pontos para a construção da curva de eluição.

A recuperação das terras raras e do EDTA nos dois experimentos da série I foi acima de 90%.

III.1.1 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento I

Na tabela VI.2 mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa no experimento I. Nas figuras VI.4, VI.5a e VI.5b apresenta-se o comportamento da eluição.

TABELA VI.2 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO E BALANÇO DE MASSA NO EXPERIMENTO I
Carga: 36 g R_2O_3 . Vazão: 8 ± 3 mL/minuto

FRAÇÃO Nº	ELUENTE EDTA/HAc	TEMPO (h)	R_2O_3 (g)
1	0,01	4	0,21
2	0,01	4	0,57
3	0,01	4	0,61
4	0,01	4	0,51
5	0,01	4	0,68
6	0,01	4	0,81
7	0,01	2	0,92
8	0,01	2	0,93
9	0,01	2	0,75
10	0,01	2	1,12
11	0,01	2	1,10
12	0,01	2	0,93
13	0,01	2	1,18
14	0,02	2	0,6
15	0,02	2	0,92
16	0,02	2	0,84
17	0,02	2	0,85
18	0,02	2	0,81
19	0,02	2	0,84
20	0,02	2	0,89
21	0,02	2	0,95
22	0,02	2	0,93
23	0,02	2	0,86
24	0,02	2	0,85
25	0,03	2	0,85
26	0,03	2	0,80
27	0,03	2	1,33
28	0,03	2	1,32
29	0,03	2	1,14
30	0,03	2	1,11
31	0,03	2	1,10
32	0,03	2	1,11
33	0,03	2	1,16
34	0,03	2	1,81
35	0,04	2	2,07
36	0,04	2	1,62
37	0,04	2	0,32
38	0,04	2	0,07
39	0,04	2	0
40	0,04	2	0

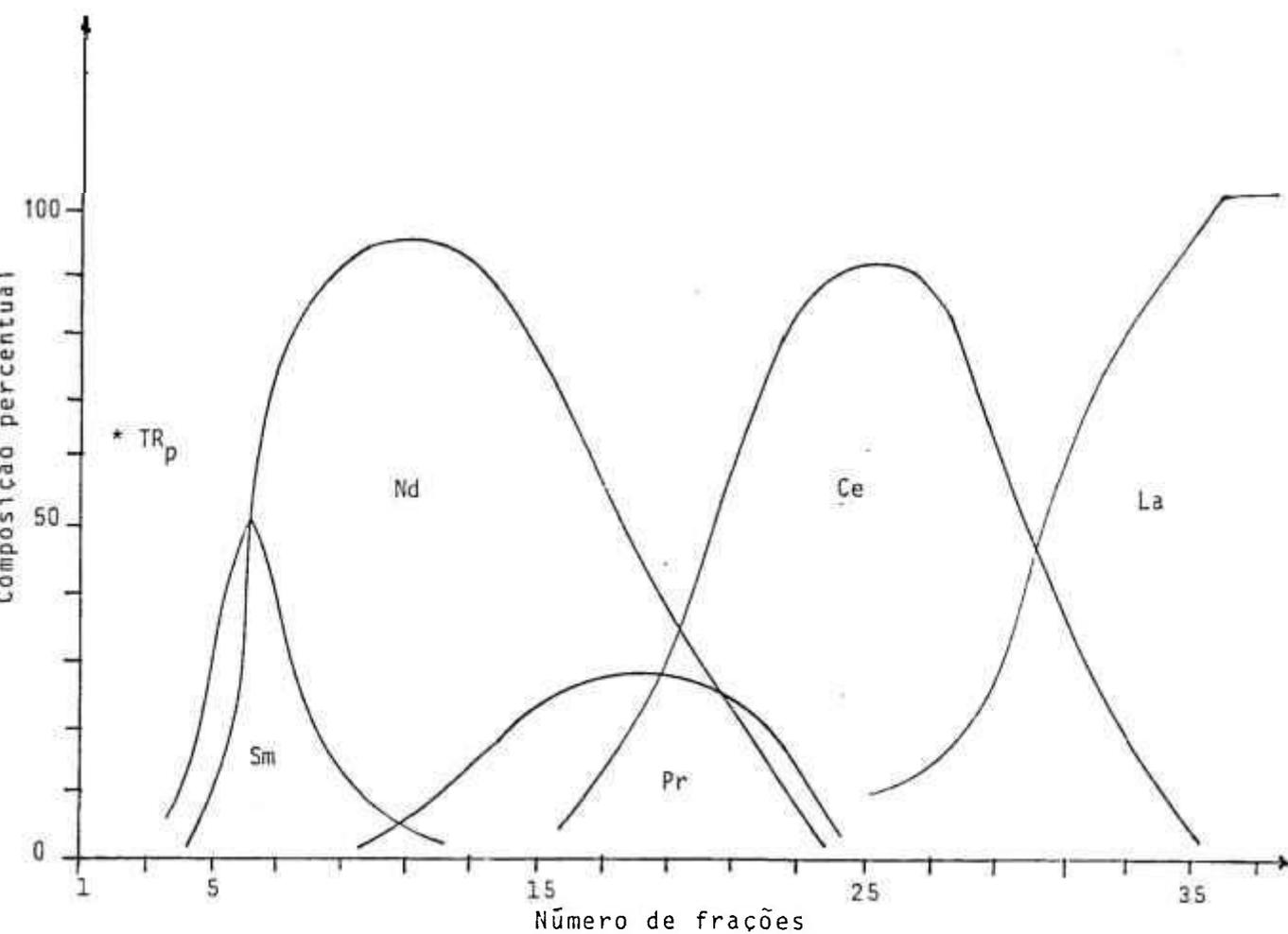


Figura VI.4 - Experimento I

Comportamento da eluição de terras raras, na ausência de íon retentor.

Eluente: EDTA (0,01 a 0,04M) tamponado com HAC.

Eluição: 8 ± 3 mL/minuto

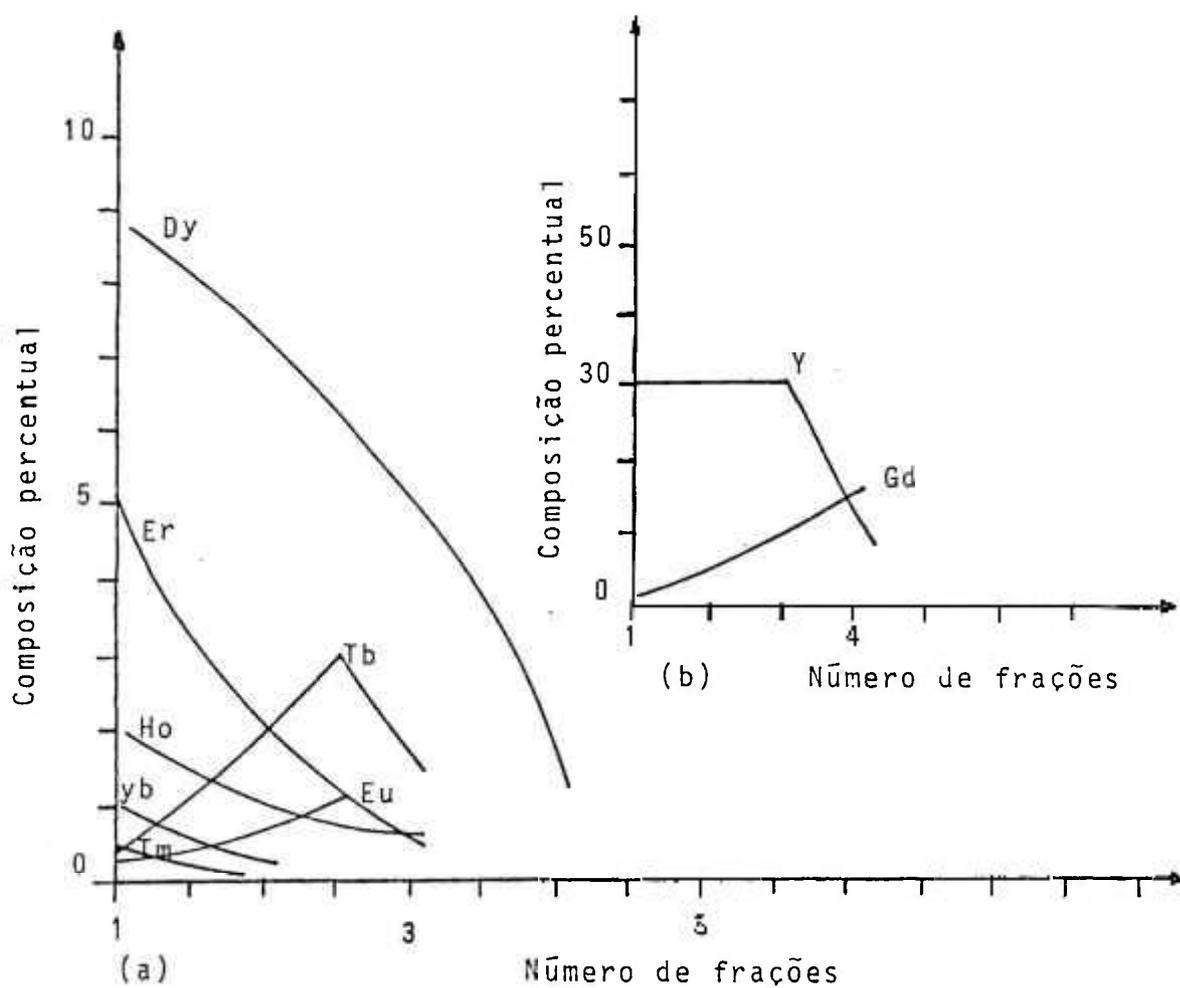


Figura VI.5a: Experimento I

Comportamento da eluição das terras raras pesadas na ausência do íon retentor.

Efluente: EDTA (0,01 a 0,4 M) tamponado com ácido acético.

Eluição: 8 + 3 mL/minuto.

Figura VI.5b: Comportamento da eluição do ítrio e do gadolínio.

III.1.2 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento II

Na tabela VI.3 mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa. Nas figuras VI.6 e VI.7a e VI.7b complementam-se as informações:

TABELA VI.3 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO E BALANÇO DE MASSA NO EXPERIMENTO II, SÉRIE 1 - Carga: 50 g de R_2O_3

Fração Nº	Eluente EDTA/HAc	Tempo (h)	R_2O_3 (g)	Fração Nº	Eluente EDTA/HAc	Tempo (h)	R_2O_3
1	0,01	4	0,20	24	0,02	2	1,50
2	0,01	4	0,45	25	0,02	2	0,70
3	0,01	4	0,45	26	0,03	2	1,05
4	0,01	4	0,43	27	0,03	2	1,03
5	0,01	4	0,46	28	0,03	2	1,92
6	0,01	4	0,46	29	0,03	2	1,6
7	0,01	2	0,45	30	0,03	2	1,52
8	0,01	2	0,43	31	0,03	2	1,50
9	0,01	2	0,46	32	0,03	2	1,41
10	0,01	2	0,42	33	0,03	2	1,20
11	0,01	2	0,43	34	0,03	2	1,10
12	0,01	2	0,20	35	0,03	2	1,30
13	0,02	2	0,35	36	0,03	2	1,30
14	0,02	2	0,35	37	0,04	2	1,04
15	0,02	2	0,43	38	0,04	2	1,25
16	0,02	2	0,91	39	0,04	2	1,25
17	0,02	2	1,13	40	0,04	2	1,30
18	0,02	2	1,02	41	0,04	2	0,81
19	0,02	2	0,94	42	0,04	2	0,70
20	0,02	2	1,10	43	0,1	2	1,56
21	0,02	2	1,10	44	0,1	2	4,60
22	0,02	2	0,86	45	0,1	2	1,53
23	0,02	2	1.40	46	0,1	2	0,08

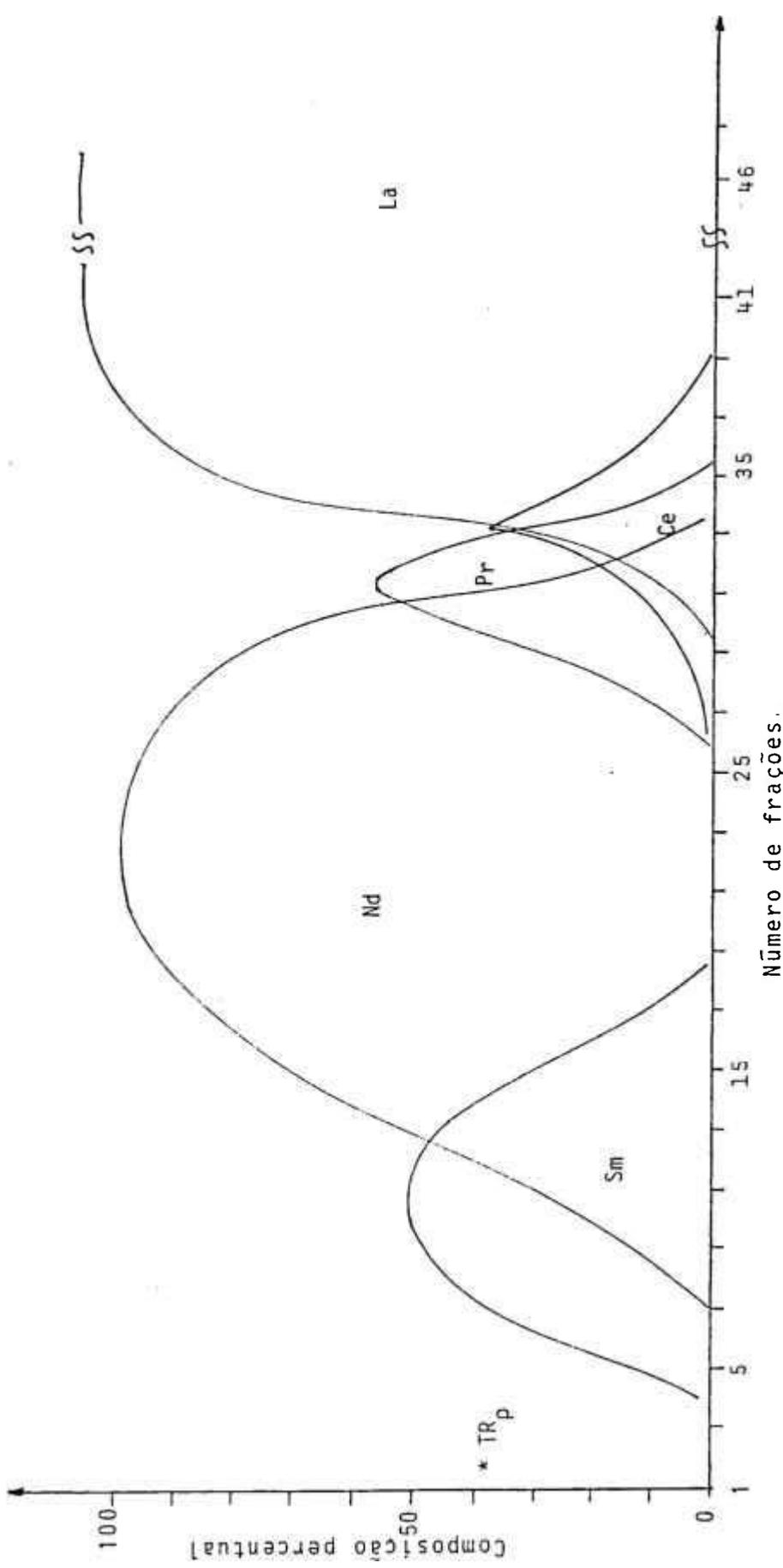


Figura VI.6 - Experimento II

Comportamento da eluição de 50 gramas de óxidos de terras raras, na ausência de íon retentor. Eluente: EDTA (0,01 a 0,1 M) tamponado com ácido acético.
 Eluição: 6 ± 2 mL/minuto.

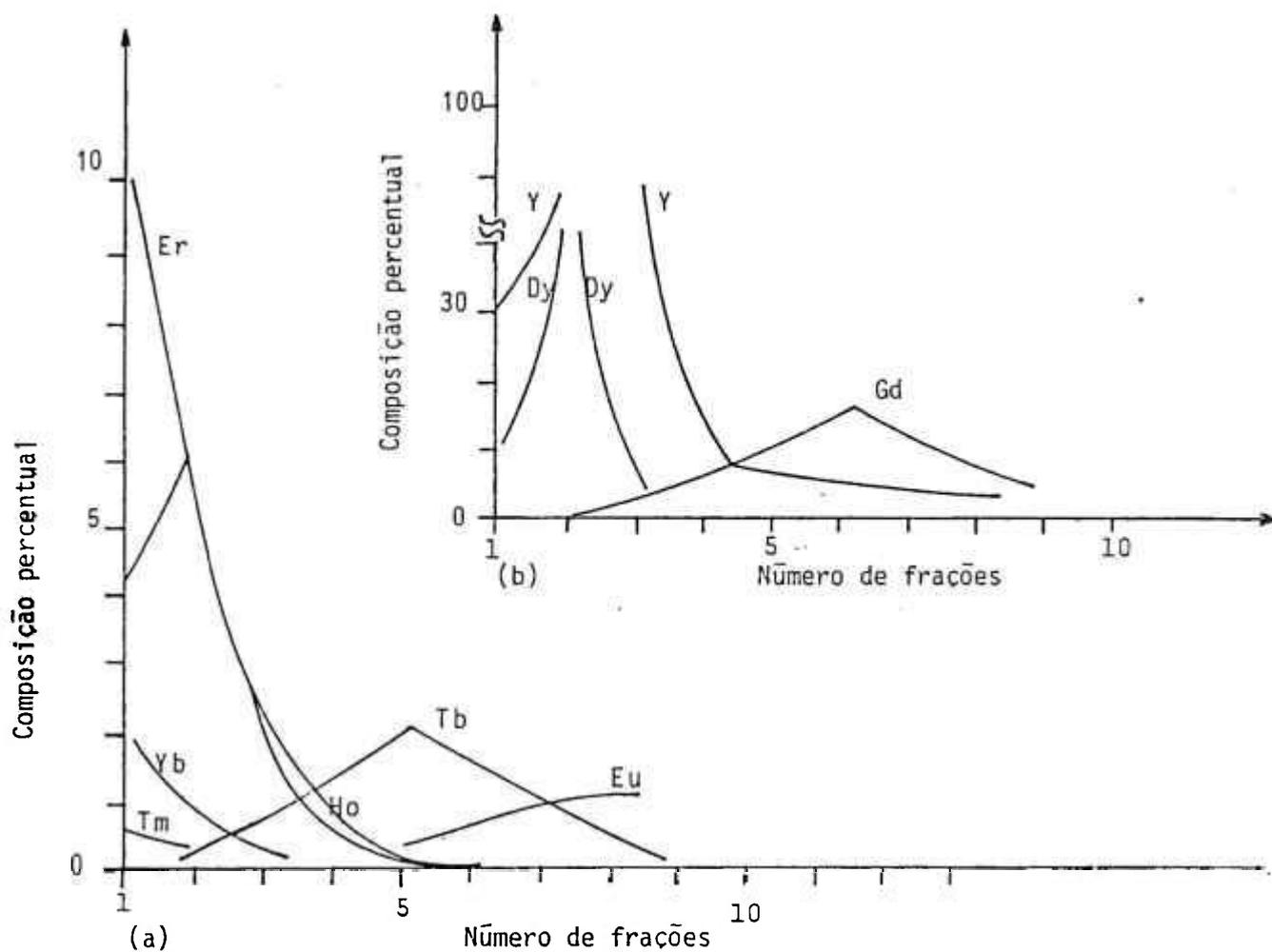


Figura VI.7a - Experimento II

Terras raras pesadas

Comportamento da eluição das terras raras pesadas em 50 gramas de óxidos mistos, na ausência de íon retentor.

Eluente: EDTA (0,01 a 0,04 M) tamponado com ácido acético.

VI.7b - Ítrio, gadolínio e disprósio.

III.1.3 - Comentários sobre os experimentos de fracionamento

Estes experimentos visaram a coleta de dados para uma comparação com os da literatura, em que a separação das terras raras por troca iônica usa o artifício do íon cisalhador para melhorar a resolução e, a partir dessa comparação, estudar a viabilidade técnica para o procedimento na ausência do íon retentor, o que simplificaria muito o processo tecnológico. Várias operações do procedimento com íon retentor poderiam ser eliminadas; o tratamento da resina para a sorção do íon retentor, o carregamento da resina com o íon retentor, a eluição do íon retentor, a recuperação do íon retentor, que se constitui em um processo que encarece bastante o custo final do produto é a difícil recuperação do EDTA na forma de complexo com o íon cisalhador. Com esse objetivo foi necessário, em primeiro lugar, estabelecer o controle analítico, que permitisse o levantamento confiável das curvas de eluição. A espectrofotometria de absorção molecular no visível resolveu bem a determinação do neodímio, praseodímio e samário. O cério foi determinado por iodometria. O európio foi determinado por polarografia convencional. As terras raras pesadas foram acompanhadas por espectrografia de emissão óptica. A espectrografia foi usada para uma avaliação semiquantitativa dos lantanídeos, com vantagem. Deve-se levar em conta que não se trata de uma técnica para a determinação de altos teores, como foi o caso do ítrio e disprósio, mas foi a única técnica disponível no momento do desenvolvimento dos experimentos I e II. Os resultados das análises espectrográficas de európio concordam bem com os valores obtidos por polarografia. O lantânio foi calculado por diferença. Os balanços de massa para o neodímio, praseodímio, samário, európio e lantânio estavam de acordo com a distribuição das terras raras na solução carga, considerando-se as perdas de massa durante o processo. A distribuição das terras raras nos cloretos mistos com 47% de CeO_2 foi determinada por esses métodos e estão de acordo com dados da literatura [1,2], o que deu maior confiabilidade ao controle analítico.

A escolha da concentração de EDTA foi baseada na estequiometria das reações, que se mostrou adequada, conforme visto pelas curvas de eluição, havendo um bom fracionamento das terras raras leves e enriquecimento das pesadas, embora fosse muito pequeno o teor das terras raras pesadas na solução carga. As velocidades de carga e eluição bem como o número de frações foram adequadas para

a boa resolução.

Comparando-se as figuras 3, 4a, 4b, 5, 6a e 6b observa-se que não há diferença acentuada no comportamento da eluição dos elementos pesados. Não foi conseguido um melhor enriquecimento ou resolução do experimento II quando comparado ao I. O aumento de carga de 36 gramas para 50 gramas em óxidos, em termos de variação de massa de terras raras pesadas, é muito pequeno. Porém, notou-se que no experimento II houve uma nítida mudança no comportamento das terras leves, com alta resolução para o neodímio e lantânio e melhora na resolução de samário, praseodímio e cério. Atribuíram-se esses resultados melhores no experimento II ao uso de vazão mais baixa que no experimento I e a um controle mais rígido de vazão. No experimento II o aumento de massa das terras leves na resina foi significativa. Um teor mais baixo de cério poderia também ter contribuído para a melhor resolução da mistura.

Comparando-se as curvas de eluição obtidas no experimento I e II com aquelas apresentadas nos trabalhos de Umeda [1], Brill [2], Carvalho [3], Pavanin [4] e outros [5,6], que usaram o íon retentor na separação, verificou-se que o trabalho na ausência do íon cislhador é viável, com a obtenção de resultados semelhantes. A partir dessas observações resolveu-se explorar a técnica da troca iônica sem íon retentor para a obtenção de óxidos puros, por ser mais simples e mais econômica.

III.2 - Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos mistos

A partir dos dados obtidos na série 1 observou-se que o neodímio e o lantânio, abundantes nos cloretos mistos, poderiam ser obtidos com alta pureza e alto rendimento, isto é, havia a possibilidade de se conseguir a produção de grandes quantidades dos elementos puros já na primeira eluição. A resolução dos demais elementos leves também poderia ser melhorada por controle adequado da vazão, concentração e pH do eluente, principalmente no início e no final da saída do elemento.

Programou-se assim a segunda série de experimentos visando a otimização das condições de eluição para a obtenção do neodímio e lantânio com alta pureza e rendimento.

Durante o experimento III, observou-se que, após algum tem

po de eluição, formava-se na primeira coluna, uma banda nítida, característica do neodímio, notada pela intensificação da cor marron da resina. Usando-se o eluente em pH <4 o deslocamento dessa banda era lento, atribuindo à dificuldade de complexação dos lantanídeos leves com o EDTA. Em pH > 4 havia uma aceleração no deslocamento da banda de neodímio.

III.2.1 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento III.

Apresentam-se na tabela VI.4 as condições de eluição e o balanço de massa no experimento III da série 2.

TABELA VI.4 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO E BALANÇO DE MASSA NO EXPERIMENTO III.

Carga: 109 g de R_2O_3 . Vazão: 6 ± 2 mL/minuto

Fração Nº	Eluente			Óxidos Totais (g)	Composição percentual	
	EDTA	pH	Tempo(h)		Nd_2O_3	La_2O_3
1-35	0,005	2,5	168	1,7	-	-
36-45	0,03	4,0	48	9,0	-	-
46-51	0,005	4,0	24	0,3	-	-
52-64	0,03	4,0	72	29	99	-
65	0,03	4,0	8	4,1	47	-
66	0,03	4,0	8	4,5	10	-
67-68	0,03	4,0	16	6,3	-	-
69	0,03	4,0	24	7,1	-	10
70-76	0,03	4,0	116	41	-	99

Na figura VI.8 observa-se o comportamento da eluição no experimento III.

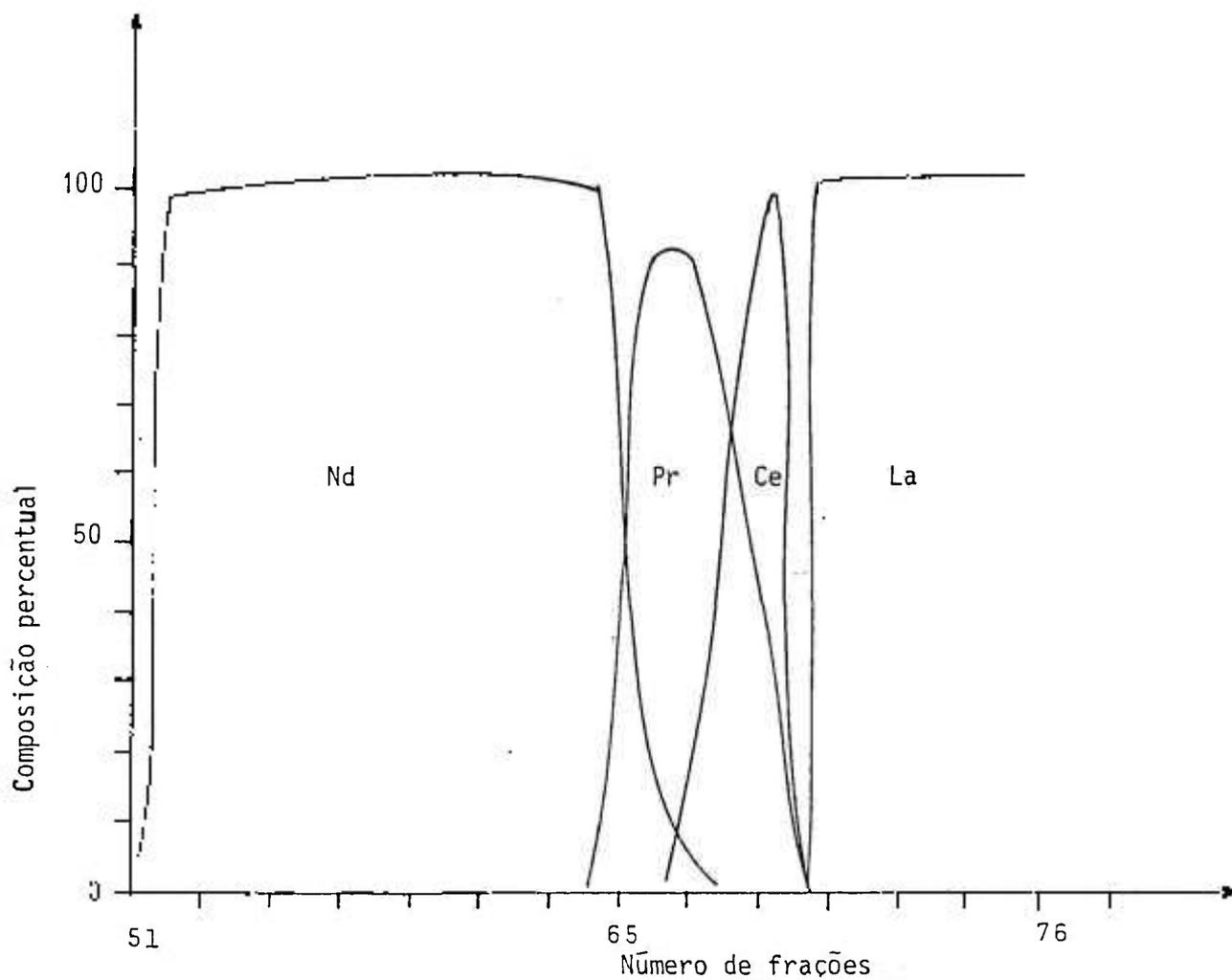


Figura VI.8 - Experimento III

Comportamento da eluição de 109 gramas R_2O_3 na ausência de íon retentor.

Eluente: EDTA (0,005 a 0,03M) tamponado com ácido acético.

Eluição: 6 ± 2 mL/minuto.

III.2.2 - Nd_2O_3 e La_2O_3 obtidos no experimento III

Na tabela VI.5 mostra-se a composição química do óxido de neodímio nas frações 52 a 64, num total de 29 g do óxido.

TABELA VI.5 - Nd_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO III;
 FRAÇÕES 52-64, 29 g DE R_2O_3 . EFLUENTE: EDTA- NH_4 0,03M TAMPONADO COM ÁCIDO ACÉTICO.

ÓXIDO DE NEODÍMIO	
Elementos	%
Nd	≥ 99,60
Y	≤ 0,02
La	≤ 0,1
Ce	≤ 0,01
Pr	≤ 0,1
Sm	≤ 0,07
Eu	≤ 0,001
Gd	≤ 0,025
Tb	≤ 0,001
Dy	≤ 0,05
Ho	≤ 0,03
Er	≤ 0,01
Tm	≤ 0,001
Yb	≤ 0,0001
Lu	≤ 0,0001

Na tabela VI.6 mostra-se a composição química do óxido de lantânio obtido no experimento III, frações 70 a 76 com 41 g de R_2O_3 .

TABELA VI.6 - La_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO III,
FRAÇÕES 70 a 76, 41 g de R_2O_3
EFLUENTE: EDTA- NH_4 0,03M

Lantânio	%
La	$\geq 99,80$
Y	$\leq 0,09$
Ce	$\leq 0,01$
Nd	$\leq 0,01$
Pr	$\leq 0,01$
Sm	$\leq 0,01$
Eu	$\leq 0,01$
Gd	$\leq 0,01$
Dy	$\leq 0,01$
Tb	$\leq 0,0001$
Ho	$\leq 0,03$
Er	$\leq 0,01$
Tm	$\leq 0,001$
Yb	$\leq 0,0001$
Lu	$\leq 0,0001$

III.2.3 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento IV.

Apresentam-se na tabela VI.7 as condições de eluição e o balanço de massa no experimento IV.

TABELA VI.7 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO NEODÍMIO E LANTÂNIO NO EXPERIMENTO IV.
Velocidade de eluição: 1 a 5 mL/minuto.

Fração Nº	Eluente		Óxidos (g)	Composição percentual	
	EDTA (M)	pH		Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃
2-14	0,003	3,0	5,64	-	
15-24	0,01	3,5	19,12	-	
25	0,01	3,5	1,0	-	
26-40	0,01	3,5	30,24	> 99	
41-54	0,01	4,0	48,43	> 99	
55	0,02	4,0	14,89	> 99	
56	0,02	4,0	4,72	50	
57	0,02	4,0	3,31	21	
58	0,02	4,0	1,26	nd	
57-60	0,02	4,0	26,48		
61	0,02	4,0	6,02		-10*
62-80	0,02	4,0	134		> 99

* Calculado

Na figura VI.9 apresenta-se o comportamento da eluição de 320 gramas de óxidos de terras raras no experimento IV.

III.2.4 - Nd₂O₃ e La₂O₃ obtidos no experimento IV

Na tabela VI.8 apresenta-se a composição química do óxido de neodímio obtido no experimento IV.

TABELA VI.8 - Nd₂O₃ OBTIDO NO FRACIONAMENTO IV
SEM O USO DE ION RETENTOR
Eluente: EDTA 0,01-0,02M tamponado com
ácido acético. Frações 26 a 55,
R₂O₃ = 93,56 g

ÓXIDO DE NEODÍMIO	
Elementos	%
Nd	≥ 99,60
Y	≤ 0,02
La	≤ 0,1
Ce	≤ 0,01
Pr	≤ 0,1
Sm	≤ 0,07
Eu	≤ 0,01
Gd	≤ 0,025
Tb	≤ 0,001
Dy	≤ 0,01
Ho	≤ 0,03
Er	≤ 0,01
Tm	≤ 0,01
Yb	≤ 0,001
Lu	≤ 0,0001

Na tabela VI.9 apresenta-se a composição do óxido de lantânio obtido no experimento IV.

TABELA VI.9 - La_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO IV, SEM ION RETENTOR.

EFLUENTE: EDTA- NH_4 0,02M tamponado com ácido acético.

FRAÇÃO: 62 a 80, $\text{R}_2\text{O}_3=134$ g.

ÓXIDO DE LANTÂNIO	
Elementos	%
La	99,81
Y	0,09
Ce	0,01
Nd	0,01
Pr	0,01
Sm	0,01
Eu	0,001
Gd	0,01
Tb	10^{-4}
Dy	0,01
Ho	0,03
Er	0,01
Tm	0,001
Yb	0,0001
Lu	0,0001

III.2.5 - Comentários sobre os experimentos para a obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza

Os experimentos mostraram que é viável a produção de óxidos de neodímio e de lantânio de alta pureza com alto rendimento, diretamente dos cloretos mistos de terras raras, empobrecidos em cério, por troca iônica na ausência de íon retentor.

O controle analítico estabelecido, comentado no Capítulo III foi adequado ao acompanhamento do processo, permitindo que fossem analisados óxidos de alta pureza química,

Recuperaram-se mais de 98% do neodímio presente no influente no experimento III, sendo 91% recuperados com pureza superior a 99%. A recuperação do lantânio foi acima de 95%, sendo 94% recuperados com pureza maior que 99%. A recuperação do neodímio no experimento IV foi de 97%, sendo 94% recuperados com pureza superior a 99%. O lantânio teve uma recuperação de 97,4%, sendo 96,9% recuperado com pureza maior que 99%.

Samário, praseodímio e algum cério residual, não separado por hidrólise com $H_2O_2-NH_3$, também foram obtidos com boa pureza, porém, com rendimentos menores que para neodímio e lantânio.

É muito significativa a constatação de que o íon retentor é completamente dispensável na obtenção de terras raras puras. Este fato, aliado ao uso de resinas comuns para o tratamento de água, significa enorme simplificação no fracionamento dos lantanídeos com relevante diminuição de custos.

IV - BIBLIOGRAFIA

- [1] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-395).
- [2] BRILL, J.K.; FEDERGRÜN, L.; LOURENÇO, S.A. Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. (IEA-Pub-116).
- [3] CARVALHO, R. Separação de terras raras: alguns fatores que influem no fracionamento por troca iônica. São Paulo, 1980. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
- [4] PAVANINI, L.A.; TFOINI, E.; SERRA, O.A. Separação de terras raras pelo método de troca iônica: ions retentores Zn (II) a Cu (II) e resinas Dowex-50 X-4 e Amberlite IR-120. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B. coord. Química das terras raras: anais do 6º simpósio anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981. São Paulo, ACIESP, 1982. p.225-44. (Publicação ACIESP, 36-1).
- [5] INDIA. Patent 65020. A process for separating for rare earth elements and yttrium by ion exchange. KRUMHOLZ, P. Aug. 21, 1958.
- [6] SPEDDING, F.G.; POWELL, J.E.; WHEELWRIGHT, J. The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylenediamine tetraacetate solutions. J. Am. Chem. Soc., 76:2557-60, 1954.

CAPÍTULO VII

OBTENÇÃO DE GADOLÍNIO E SAMÁRIO A PARTIR DE UMA MISTURA DE CARBONATOS DE TERRAS RARAS POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA SEM ION CISCALHADOR

- I - Introdução
- II - Parte Experimental
 - II.1 - Reagentes e Materiais
 - II.2 - Equipamentos
 - II.3 - Sistema de colunas
 - II.4 - Procedimento
 - II.5 - Condições experimentais
 - II.6 - Principais fases para obtenção de gadolínio e samário por troca iônica
- III - Resultados
 - III.1 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição do Gd e Sm no experimento I
 - III.2 - Gd_2O_3 e Sm_2O_3 obtidos no experimento I
 - III.3 - Eluição e balanço de massa no experimento II
 - III.4 - Gd_2O_3 e Sm_2O_3 obtidos no experimento II
 - III.5 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no experimento III
 - III.6 - Gd_2O_3 e Sm_2O_3 obtidos no experimento III
 - III.7 - Comparação dos rendimentos para Sm_2O_3 e Gd_2O_3
- IV - Comentários e conclusões
- V - Bibliografia

I - INTRODUÇÃO

No capítulo VI comprovou-se a viabilidade do uso da técnica de troca iônica sem o íon retentor para a separação dos elementos lantanídicos, o que simplificou muito a tecnologia para a obtenção desses elementos. Obtiveram-se La, Ce, Nd, Pr e algum Sm diretamente dos cloretos mistos como provenientes do processo de industrialização da monazita brasileira.

Neste capítulo descreve-se a continuação do estudo da troca iônica sem íon cisalhador para a obtenção de gadolínio e maior quantidade de samário, partindo-se agora de carbonatos de terras raras com cerca de 40% de Gd_2O_3 e 17% em Sm_2O_3 .

O teor de gadolínio e samário nos cloretos mistos obtidos a partir da monazita [1] é da ordem de 1,66 e 2,2% como óxidos, respectivamente. Devido a este baixo teor, torna-se imprescindível o enriquecimento prévio desses dois elementos para depois se proceder à respectiva purificação. Tal enriquecimento pode ser realizado por várias técnicas, como: precipitação fracionada [2], precipitação homogênea [3] e extração por solventes [4]. A técnica de troca iônica é a menos indicada no caso, no entanto, torna-se uma das mais viáveis na obtenção dos elementos puros, devido ao número muito grande de estágios que se podem conseguir numa coluna cromatográfica.

Procurou-se trabalhar em condições que favorecessem o rendimento da separação e a pureza dos óxidos, tanto na sorção das terras raras por substituição do íon amônio, forma inicial da resina, quanto na eluição por complexação. Na sorção, considerou-se que, apesar das pequenas diferenças entre os coeficientes de distribuição dos elementos vizinhos na série dos lantanídios, ocorre uma separação cromatográfica principalmente entre os elementos leves e os pesados, desde que sejam usadas condições adequadas. Esta separação prévia em duas bandas, lantanídios leves e pesados, aumenta a eficiência da eluição com EDTA. Três parâmetros foram considerados mais importantes para a separação dos lantanídios: pH, concentração do EDTA e velocidade de eluição.

Conseguiu-se a separação do gadolínio e samário com rendimento superior a 60% para o Sm_2O_3 e 80% para o Gd_2O_3 , por meio de resina catiônica forte e ácido etilenodiaminotetraacético tamponado com ácido acético como eluente.

Obtiveram-se os óxidos com pureza igual ou maior que 95%, em uma só operação de coluna. Determinaram-se as outras terras raras, presentes como impurezas, apresentando em média, os seguintes resultados, em percentagem:

<u>Ln</u>	<u>Gd</u>	<u>Sm</u>
Sm	$\leq 0,5$	$\geq 98,06$
La	$\leq 0,06$	$\leq 0,5$
Ce	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Pr	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$
Nd	$\leq 0,1$	$\leq 0,75$
Eu	$\leq 0,5$	$\leq 0,1$
Tb	$\leq 0,5$	$\leq 0,015$
Y	$\leq 0,1$	$\leq 0,015$
Dy	$\leq 0,015$	$\leq 0,015$
Ho	$\leq 0,06$	$\leq 0,06$
Er	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
Tm	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
Yb	$\leq 0,045$	$\leq 0,045$
Gd	$\geq 97,82$	$\leq 0,06$

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Reagentes e Materiais

- . Matéria prima
Carbonatos mistos de terras raras. Origem: NUCLEMON, São Paulo.
- . Resina
S-100 Bayer, 50-100 mesh, forma amônio.
- . EDTA
Solução estoque de 300 g/L
(vide capítulo VI, item II.1)
- . Todos os outros reagentes usados foram de grau analítico.

II.2 - Equipamentos

Foram usados os mesmos equipamentos relacionados no Capítulo VI, item II.2.

II.3 - Sistema de Colunas

Três colunas em série, medindo cada uma 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro. Vide capítulo VI, item II.3.2.

II.4 - Procedimento

Faz-se a transformação do carbonato bruto em nitrato com a finalidade de se eliminar as impurezas comuns e solubilizar os lan^{ta}n^{ti}dios.

Adicionam-se os carbonatos sobre ácido nítrico 1/1, a quente, em pequenas porções, sob agitação constante. Filtram-se os nitratos para a separação de algum resíduo. Neutraliza-se o excesso de acidez com hidróxido de amônio diluído. Precipitam-se as terras raras com ácido oxálico 15%, a quente, lavando-se o precipitado com ácido oxálico 2%. Em mufla, a 900°C, transformam-se os oxalatos em óxidos. Dissolvem-se os óxidos com ácido nítrico. A análise revelou nestes óxidos teores de 50% em Gd₂O₃ e 21% em Sm₂O₃.

A tabela VII.1 apresenta a composição do concentrado (óxido) de gadolínio e samário, obtido pelo procedimento acima descrito:

TABELA VII.1 - DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS NO CONCENTRADO DE GADOLÍNIO APÓS O TRATAMENTO DO CARBONATO.

Elemento	R ₂ O ₃ (%)
La	1
Ce	1,5
Pr	3
Nd	9
Sm	21
Eu	1,5
Gd	50
Tb	3
Y	4
Dy	5
Ho	0,4
Er	0,3
Tm	0,02
Yb	0,05
Lu	0,06

Fracionamento: Foram usadas as mesmas condições descritas para os estudos de fracionamento e obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza, conforme descrito no Capítulo VI.

II.5 - Condições Experimentais

Realizaram-se três experimentos com cargas de 50, 100 e 300 gramas de óxidos, respectivamente.

No carregamento da resina, usou-se nos três experimentos, solução de nitratos de terras raras na concentração de 10 g/L, obtidos a partir dos óxidos (Capítulo VI, ítem II.4).

Em todos os experimentos da série usou-se EDTA tamponado com ácido acético como eluente. No Experimento I variou-se a concentração do agente complexante de 0,005 a 0,01 M e de pH 3 a 3,5.

A vazão de eluição neste experimento foi de 5 ± 2 mL/min. No Experimento II a vazão foi de $6 \pm 2,5$ mL/min. Variou-se a concentração de EDTA de 0,001 a 0,01 M. Manteve-se $\text{pH} < 4$ durante todo o experimento, exceto para a última fração, onde foi $\text{pH} > 7$. No Experimento III, com o objetivo de acelerar a eluição e verificar a viabilidade de se eluir simultaneamente gadolínio e samário, depois de se percolar 221 litros do agente complexante, desconectaram-se as três colunas da série. Continuou-se a eluição, separadamente, da terceira coluna com solução de EDTA mais concentrada e pH mais alto.

II.6 - Principais fases para obtenção de gadolínio e samário por troca iônica

Na figura VII.1 apresentam-se as fases principais do processo para obtenção de gadolínio e samário por troca iônica.

III - RESULTADOS

Apresentam-se neste ítem as condições de eluição e o balanço de massa para todos os experimentos, assim como o controle de impurezas no Gd_2O_3 e Sm_2O_3 .

Faz-se uma comparação entre os rendimentos nos três experimentos para Gd_2O_3 e Sm_2O_3 . Para isso considerou-se somente o gadolínio e o samário com pureza $> 90\%$.

III.1 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição do Gd e Sm no experimento I

Na tabela VII-2 mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa no Experimento I.

Na figura VII.2 apresenta-se o comportamento da eluição de 50 gramas de óxidos de terras raras no Experimento I.

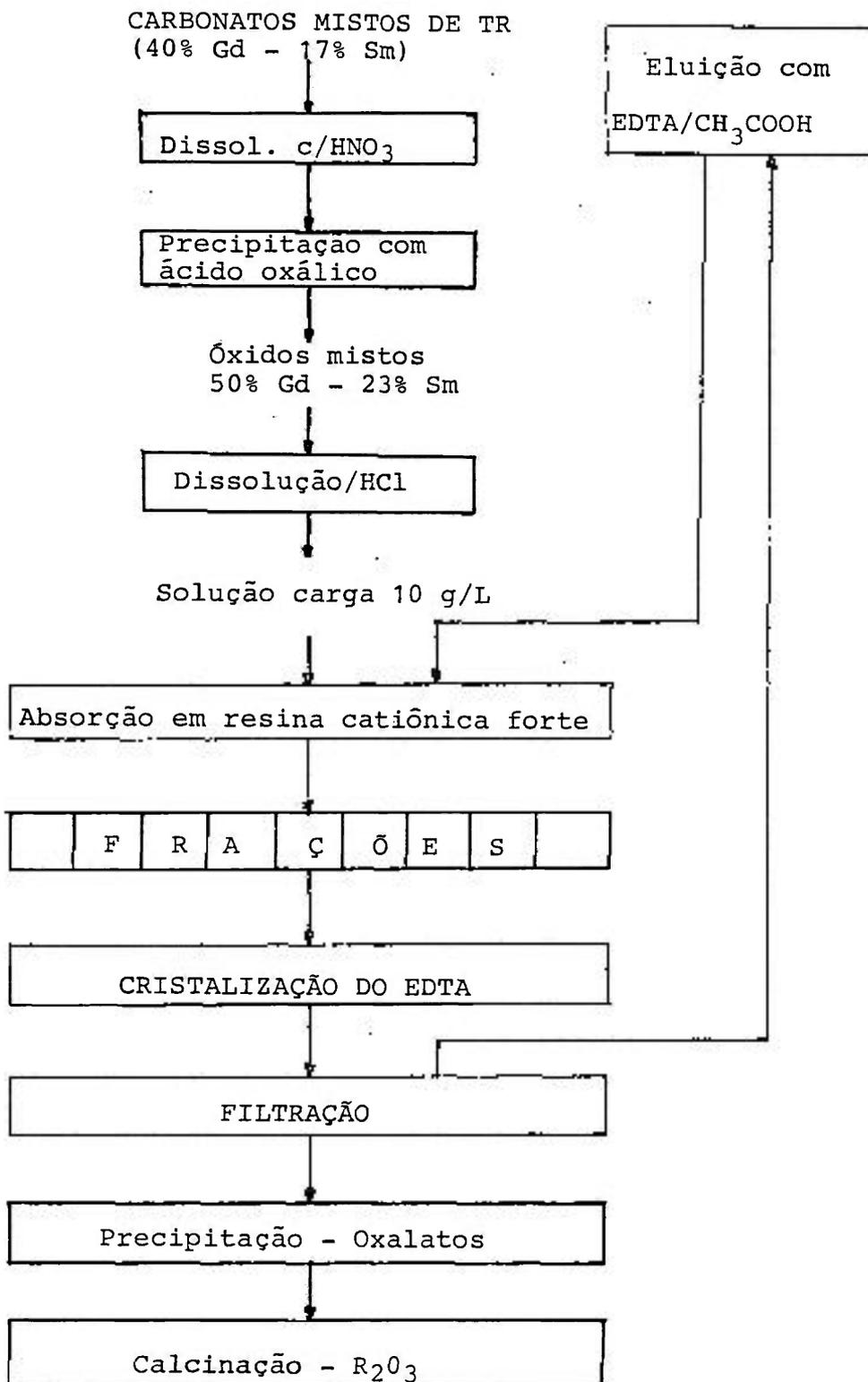


Figura VII.1 - Principais fases do processo para obtenção de gadolínio e samário por troca iônica.

TABELA VII,2 - ELUIÇÃO, BALANÇO DE MASSA E DISTRIBUIÇÃO DO GADOLÍNIO E SAMÁRIO NO EXPERIMENTO I. CARGA: 50 gramas de R_2O_3 . VAZÃO: 5 ± 2 mL/min. ELUENTE: EDTA Tamponado com ácido acético, pH ~4.

FRAÇÃO Nº	ELUENTE		R_2O_3 (g)
	EDTA	TEMPO (h)	
1	0,005	24	0,13
2	0,005	72	3,8
3	0,01	24	1,6
4	0,005	48	0,2
5	0,005	24	0,34
6	0,005	72	0,23
7	0,005	48	0,16
8	0,01	8	0,12
9	0,01	24	1,1
10	0,01	24	3,9
11	0,005	72	5,0
12	0,005	24	0,6
13	0,005	24	0,7
14	0,005	24	0,5
15	0,005	24	0,5
16	0,005	24	0,5
17	0,005	24	0,6
18	0,005	48	0,9
19	0,005	24	0,5
20	0,005	72	1,0
21	0,005	24	0,52
22	0,005	24	0,6
23	0,005	48	1,0
24	0,005	72	0,52
25	0,005	24	0,45
26	0,005	24	0,42
27	0,005	24	0,3
28	0,005	96	4,7
29	0,005	24	2,4
30	0,005	48	4,5

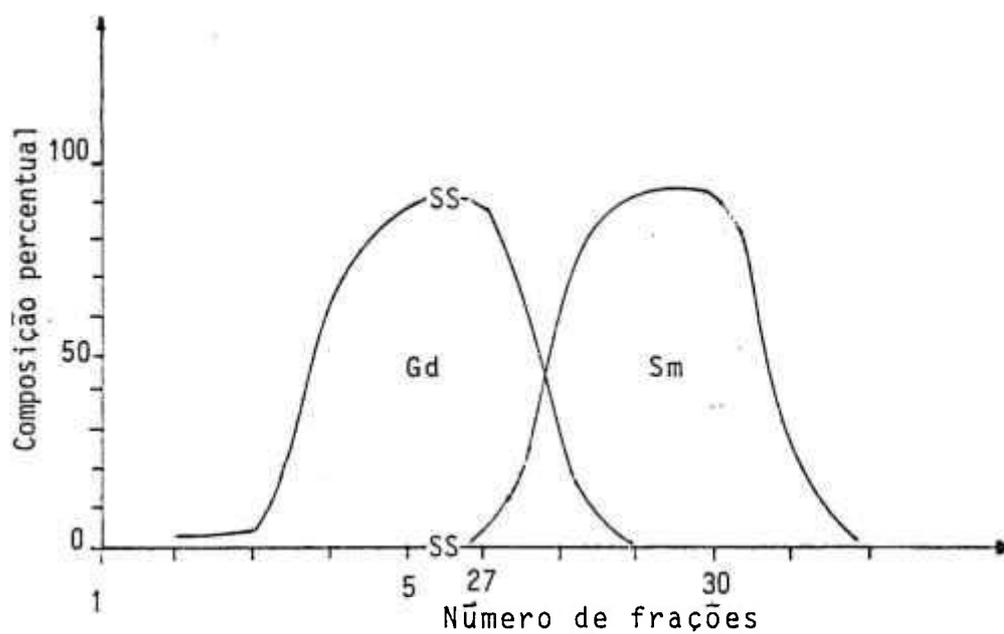


Figura VII.2 - Experimento I

Comportamento da eluição de 50 gramas de óxidos de terras raras, na ausência de íon retentor.

Eluente: EDTA (0,005 a 0,1 M) tamponado com ácido acético.

III.2 - Gd_2O_3 e Sm_2O_3 Obtidos no Experimento I

Na tabela VII-3 mostram-se as frações de Gd_2O_3 e Sm_2O_3 com alta pureza, sua massa e a distribuição das impurezas, constituídas das outras terras raras.

TABELA VII.3 - Gd_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO I - ANÁLISE DAS IMPUREZAS DO ELEMENTO (%)

Fração nº	R_2O_3 (g)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gd
5-10	5,85	0,06	0,01	0,25	0,05	0,8	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	≥97,62
11	5,0	<0,06	<0,01	<0,25	0,05	1,5	1,5	0,2	0,1	0,2	0,1	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	≥95,92
12-22	6,82	<0,06	<0,01	<0,025	0,05	2,2	1,7	0,2	0,1	0,15	0,1	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	≥95,07
23-27	2,64	<0,06	<0,01	<0,25	0,05	2,5	2,5	0,2	0,06	0,15	0,04	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	≥94,21

Na tabela VII.4 mostram-se as frações de Sm_2O_3 com alta pureza, sua massa e a distribuição das impurezas, constituídas das outras terras raras.

TABELA VII.4 - Sm_2O_3 - OBTIDO NO EXPERIMENTO I - ANÁLISE DAS IMPUREZAS (%)

Fração nº	R_2O_3 (g)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gd
28	4,68	0,03	<0,01	<0,25	<0,75	5	17,5	<0,2	0,015	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>76,06
29	2,4	0,03	<0,01	<0,25	<0,75	<0,01	<0,06	0,2	0,015	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>98,49
30	9,6	0,03	<0,01	<0,25	1,2	<0,01	<0,06	<0,2	0,015	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>98,04

III.3 - Eluição e balanço de massa no Experimento II

Na tabela VII.5 estão as condições de eluição, o tempo de eluição e o balanço de massa no experimento II.

Na figura VII.3 apresenta-se o comportamento da eluição de 100 g de óxidos de terras raras no experimento II.

TABELA VII.5 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO E BALANÇO DE MASSA DO GADOLÍNIO E SAMÁRIO DO EXPERIMENTO II.

Carga: 100 gramas de R_2O_3 .
 Vazão: $6 \pm 2,5$ mL/min. Eluente: EDTA tamponado com ácido acético. Frações 1-26 pH ~ 4 e Fração 27, pH >7 .

FRAÇÃO Nº	EDTA	TEMPO (h)	R_2O_3 (g)
1	0,01	24	4,6
2	0,01	25	6,6
3	0,01	24	6,6
4	0,001	72	2,6
5	0,001	48	0,5
6	0,001	48	0,92
7	0,001	72	1,41
8	0,001	48	1,4
9	0,001	24	1,92
10	0,001	24	0,9
11	0,001	72	0,8
12	0,005	24	3,21
13	0,005	24	4,3
14	0,005	24	5,5
15	0,005	24	6,7
16	0,005	72	8,7
17	0,005	24	5,8
18	0,005	24	5,7
19	0,005	24	6,4
20	0,005	24	4,3
21	0,005	72	4,7
22	0,005	24	1,6
23	0,005	24	1,1
24	0,005	24	0,62
25	0,005	24	0,61
26	0,005	24	0,05
27	0,01	48	6,0

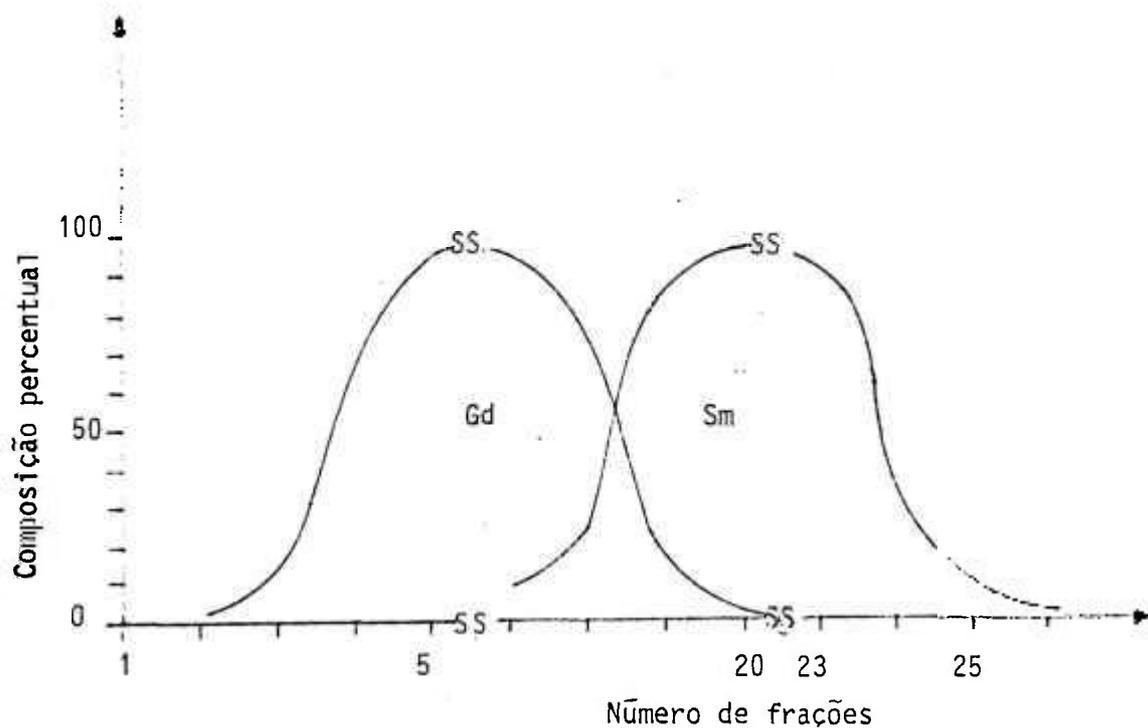


Figura VII.3 - Experimento II

Comportamento da eluição de 100 gramas de óxidos de terras raras, na ausência de íon retentor.

Eluente: EDTA (0,001 a 0,01 M) tamponado com ácido acético.

Eluição: $6 \pm 2,5$ mL/minuto.

III.4 - Gd₂O₃ e Sm₂O₃ obtidos no Experimento II

Nas tabelas VII.6 e VII.7 as frações de Gd₂O₃ e Sm₂O₃, respectivamente, com alta pureza, sua massa e distribuição das outras terras raras como impurezas.

TABELA VII.6 - Gd₂O₃ OBTIDO NO EXPERIMENTO II - ANÁLISE DAS OUTRAS TERRAS RARAS COMO IMPUREZAS. (%)

Fração nº	R ₂ O ₃ (g)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gd
5	0,5	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	< 0,1	0,11	4	1	0,03	< 0,06	0,04	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 94,31
6	0,92	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	< 0,1	0,4	0,5	0,2	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,32
7	1,41	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	< 0,1	0,1	0,4	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,91
8	1,4	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	< 0,1	0,2	0,38	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,83
9	1,91	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	0,1	0,2	0,34	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,88
10	0,9	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	0,1	0,5	0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,85
11	0,8	< 0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	1	1,1	0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 97,35
12	3,21	0,013	< 0,01	< 0,25	< 0,01	2,5	1,2	0,1	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 95,70
13	4,3	0,01	< 0,01	< 0,25	< 0,01	3,0	1,25	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 95,2
14	5,5	0,014	< 0,01	< 0,25	< 0,01	3,9	1,3	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 94,24
15	6,7	0,016	< 0,01	< 0,25	< 0,01	5,1	1,5	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 92,84
16	8,7	0,02	< 0,01	< 0,25	< 0,01	6,6	1,5	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 91,34
17	5,8	0,023	< 0,01	< 0,025	< 0,01	8,6	2,2	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 88,63
18	5,7	0,06	< 0,01	< 0,25	0,03	22	4	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	0,02	> 73,4

TABELA VII.7 - Sm_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO II - ANÁLISE DAS OUTRAS TERRAS RARAS COMO IMPUREZAS. (%)

Fração nº	R ₂ O ₃ (g)	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sm
19	6,4	< 0,06	< 0,01	< 0,25	< 0,75	4	< 0,06	< 0,06	< 0,015	< 0,015	< 0,06	≤ 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,06	> 94,57
20	4,3	< 0,06	< 0,01	< 0,25	< 0,75	0,4	< 0,06	< 0,06	0,015	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,06	> 98,17
21	4,7	0,3	< 0,01	< 0,25	< 0,75	0,11	< 0,06	< 0,06	< 0,015	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,06	> 98,22
22	1,6	0,3	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,01	0,07	< 0,06	< 0,015	0,018	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,06	> 98,31

III.5 - Condições de eluição, balanço de massa e comportamento da eluição no Experimento III

Na tabela VII.8 mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa no experimento III.

Apresenta-se na figura VII.4 o comportamento da eluição de 300 g de óxidos de terras raras no experimento III.

TABELA VII.8 - CONDIÇÕES DE ELUIÇÃO E BALANÇO DE MASSA NO EXPERIMENTO III.

Vazão: 6 ± 2 mL/min para o Gd_2O_3
 $4,5 \pm 2$ mL/minuto para o Sm_2O_3

Carga: 300 gramas R_2O_3

Eluente: EDTA tamponado com ácido acético, $pH \sim 4$

FRAÇÃO Nº	ELUENTE		R_2O_3 (g)
	EDTA	Tempó. (h)	
1	0,01	24	2,9
2	0,01	24	4,3
3	0,01	24	2,9
4	0,01	48	10,2
5	0,01	24	4,6
6	0,01	24	4,6
7	0,01	24	5,3
8	0,02	24	6,8
9	0,01	24	14,7
10	0,01	48	15,7
11	0,01	24	8
12	0,01	24	7
13	0,01	24	7
14	0,005	24	3,6
15	0,005	24	4,3
16	0,005	48	3,1
17	0,005	24	1,0
18	0,005	38	0,7
19	0,02	9	0,5
20	0,005	24	6,0
21	0,01	48	1,4
22	0,01	24	1,8
23	0,01	24	2,0
24A	0,01	26	4,0
25A	0,01	24	12
26A	0,01	24	7,0
27A	0,01	24	7,0
28A	0,01	72	14
29A	0,02	24	38
30A	0,02	24	32
31A	0,02	24	3,3
24B	0,001	24	2,9
25B	0,001	24	4,6
26B	0,001	24	5,2
27B	0,001	48	7
28B	0,001	24	7
29B	0,001	24	5,4
30B	0,001	24	3,5

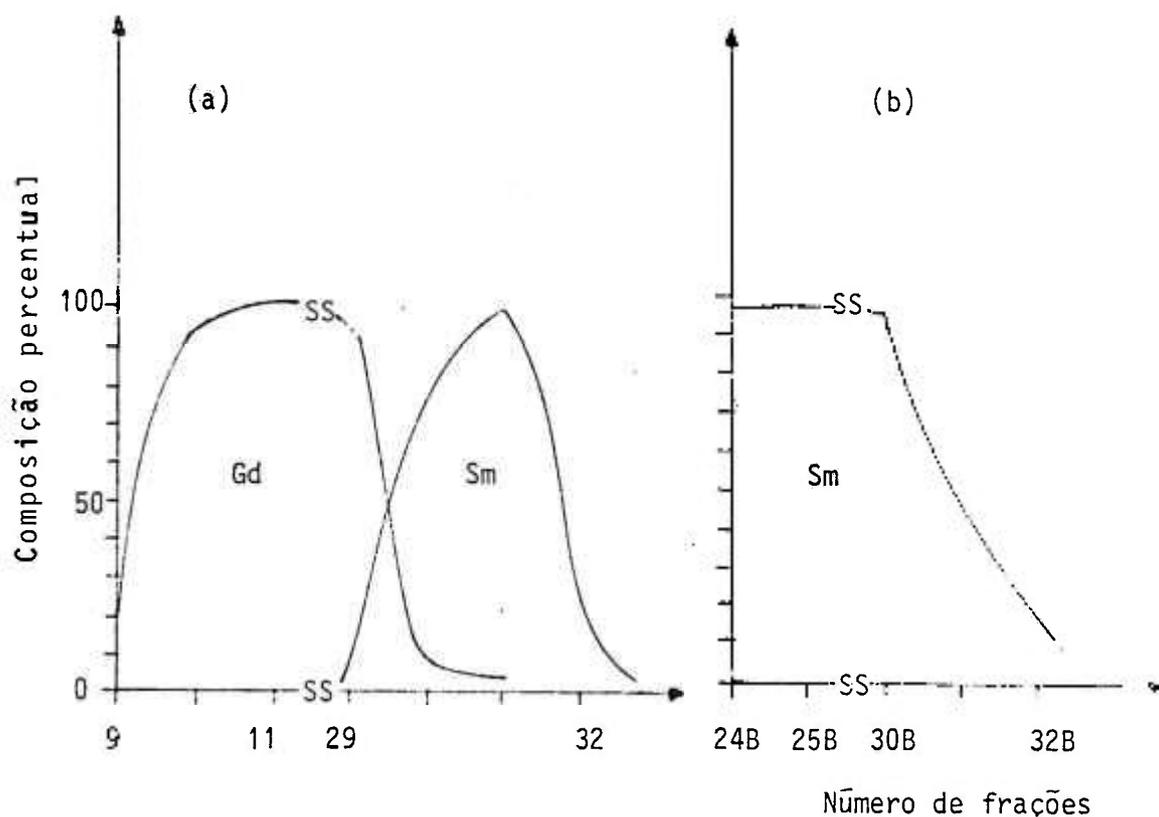


Figura VII.4 - Experimento III

(a) - Comportamento da eluição de 300 gramas de óxidos de terras raras, na ausência de íon retentor.

Eluente: EDTA (0,005 a 0,02M) tamponado com ácido acético.

Eluição: 6 ± 2 mL/minuto.

(b) - Comportamento da eluição do samário após a desconexão das colunas.

Eluente: EDTA 0,001M tamponado com ácido acético.

Eluição: $4,5 \pm 2$ mL/minuto.

III.6 - Gd_2O_3 e Sm_2O_3 obtidos no experimento III

Nas tabelas VII.9 e VII.10 mostraram-se o número de frações de Gd_2O_3 e Sm_2O_3 com alta pureza, sua massa e a distribuição das impurezas, constituídas por outras terras raras.

TABELA VII.9 - Gd_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO III - ANÁLISES DE LANTANÍDIOS COMO IMPUREZAS (%)

Fração nº	R_2O_3 (g)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gd
10	15,7	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	0,08	0,1	3	<0,1	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,0045	<0,02	>96,32
11	8,0	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	0,03	1,09	1,33	0,1	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>97,05
12	7,0	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	0,15	0,08	0,15	0,1	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>99,12
13 a 28 A	75,4	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	0,16	0,15	0,015	0,1	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>99,19
29A	38	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	0,4	0,2	0,015	0,1	<0,015	<0,06	<0,02	<0,02	<0,045	<0,02	>98,88

TABELA VII.10 - Sm_2O_3 OBTIDO NO EXPERIMENTO III - ANÁLISE DE LANTANÍDIOS COMO IMPUREZAS (%)

Fração nº	R_2O_3 (g)	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Eu	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sm
30A	32	< 0,2	< 0,01	< 0,25	< 0,75	6	19,78	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,06	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 72,71
31A	3,3	< 0,2	< 0,01	< 0,25	< 0,75	2	1	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 95,49
24B	2,9	< 0,5	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,06	1	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,01	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 97,35
25B	4,6	< 0,5	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,06	< 0,5	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 97,83
26B	5,6	< 0,5	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,06	< 0,01	< 0,025	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,12
27B	7,0	< 0,1	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,52
28B	7,0	< 0,5	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,12
29B	5,9	< 0,5	< 0,01	< 0,25	< 0,75	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 98,12
30B	3,5	< 0,5	< 0,01	< 0,25	< 1,6	< 0,06	< 0,01	< 0,015	< 0,1	< 0,015	< 0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,045	< 0,02	> 97,27

III.7 - Comparaçãõ dos rendimentos para Sm_2O_3 e Gd_2O_3

Mostram-se na tabela VII.11 os rendimentos de recuperaçãõ do gadolínio e samário para os experimentos I, II e III.

TABELA VII.11 - RENDIMENTOS NA ELUIÇÃõ DO GADOLÍNIO E SAMÁRIO NOS EXPERIMENTOS I, II e III.

Experimento Fraçãõ Nº	Influente (g)		Eluido (g)		Rendimento e Pureza (%)			
	Gd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Pureza	Sm_2O_3	Pureza
I	25	10,5	20,6	6,9	≥ 82,4	≥ 90	≥ 65,7	≥ 95
II	50	21	42,6	17,0	≥ 85,2	≥ 90	≥ 81,0	≥ 95
III	150	63	147,1	38,9	≥ 95	≥ 95	≥ 61,7	≥ 95

IV - COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Nos três experimentos observou-se a influência dos seguintes parâmetros: massa de terras raras na resina, concentração e pH do eluente. Devido à morosidade e aos problemas que surgem durante a realização de um processo contínuo, variaram-se dois parâmetros em cada experimento, relacionando-se com a pureza dos óxidos obtidos, o rendimento e o tempo de eluição.

Algumas observações foram consideradas importantes para a continuação do estudo: em $\text{pH} < 4$ a eluição do gadolínio é baixa e o aumento da concentração do EDTA influi muito pouco para melhorar a eluição. Por outro lado, se for usado $\text{pH} > 4$, favorece-se a complexação das terras leves que poderiam assim contaminar o gadolínio e o samário. À temperatura ambiente, concentração de EDTA acima de 0,005M tamponado com ácido acético, a $\text{pH} < 4$, causa problemas de precipitação do EDTA, exigindo correções do pH ou da concentração do tampão. Problemas de precipitação de EDTA também acontecem quando a resina está parcialmente ácida. Este problema é evitado convertendo-se totalmente e cuidadosamente na forma NH_4^+ . O aumento da carga de terras raras na resina favorece o rendimento e a pureza dos óxidos e torna viável a eluição simultânea do gadolínio e samário, como ficou evidenciado no experimento III, embora o rendimento para o samário tenha caído para 60%. No entanto, o material contaminado pode ser recuperado. O európio, que é eluído quase totalmente na primeira fração samário, também pode ser recuperado.

Concluiu-se que o uso adequado dos parâmetros pH, concentração do EDTA e vazão do eluente, soluciona o problema do trabalho em turnos (trabalho contínuo de 24 horas), totalmente dispensável, facilitando o controle do processo, sem prejuízo do rendimento e pureza do produto. O tempo de eluição pode ainda ser melhorado, tornando o processo viável industrialmente.

V - BIBLIOGRAFIA

- [1] ZINNER, L.B. Produção e Aplicação das terras raras, um campo pouco explorado no Brasil. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B., coord. Química das terras raras: anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-11 nov., 1981, São Paulo, ACIESP, 1982, p. 119-39 (Publicação ACIESP, 36-I).
- [2] MOELLER, T. & KREMERS, H.E. Observation on the rare earths. Ind. Eng. Chem. Ed. Anal. 17: 44, 1945.
- [3] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Obtenção de óxidos de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com uréia - água oxigenada. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-382).
- [4] BRILL, K.; BRILL, S.; FEDERGRÜN, L.; HOLZER, S.; NADJAR, J. B.; KETHY, B. Métodos analíticos para o controle do processamento químico de urânio e tório. São Paulo, Orquima, 1959. (LPO-5).