

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE PRECIPITAÇÃO FRACIONADA NA SEPARAÇÃO DE LANTÂNIO

Sandra M. Cunha, Dolores R.R. Lazar, Júlia S.M. Nobre, José Octavio A. Paschoal
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, S.P.

APPLICATION OF THE FRACTIONAL PRECIPITATION TECHNIQUE FOR LANTHANUM SEPARATION

ABSTRACT

This paper presents the results of a study for the production of lanthanum concentrates with several purity grades, using the fractional precipitation technique in multiple stages.

The selected separation route is based on the use of ammonia/air mixture and ammonia generated from bubbled air through ammonium hydroxide solution as precipitating agents of the rare earths.

The results allowed the definition of process conditions for preparation of lanthanum concentrates of purity of about 87%, 94% and higher than 98% (related to the total concentration of the light rare earths) in the first, second and third stages of precipitation, giving yields of about 70%, 80% and 90%, respectively.

RESUMO

Apresenta-se, no presente trabalho, os resultados relativos aos estudos de obtenção de concentrados de lantânio de diversos graus de pureza, utilizando-se a técnica de precipitação fracionada em estágios múltiplos.

A linha de separação adotada consiste no uso do gás amônia em mistura com ar e a amônia gerada pelo borbulhamento de ar em solução de hidróxido de amônio como agente precipitante das terras raras.

Foram definidas, no presente estudo, condições de processo de obtenção de concentrados de lantânio de pureza da ordem de 87%, 94% e superior a 98% (teor relativo à concentração total de terras raras leves), no primeiro, segundo e terceiro estágios de precipitação, respectivamente, com rendimentos da ordem de 70%, 80% e 90%.

Palavras chaves: terras raras, lantânio, precipitação fracionada.

INTRODUÇÃO

A produção industrial de concentrados de terras raras e seus compostos de alta pureza é atendida, em sua quase totalidade, pelos processos de extração com solventes e, em alguns casos, pela técnica de cromatografia de troca iônica. A precipitação fracionada, por sua vez, constitui uma das rotas alternativas para o fracionamento de terras raras. É atualmente empregada particularmente na separação industrial de cério, sendo também indicada para a obtenção de concentrados intermediários dos processos de obtenção de óxidos de terras raras de alta pureza. Técnica clássica de separação desse grupo de elementos, a precipitação fracionada caracteriza-se pela simplicidade de operação e de equipamentos, com a vantagem adicional de envolver, de uma maneira geral, reagentes de baixo custo.

Dentre as diversas linhas de precipitação conhecidas na literatura, a rota via hidróxidos, baseada nas diferenças de basicidade das terras raras, tem sido extensamente empregada na separação do lantânio dos demais elementos do grupo [1-6]. A maior diferença entre as solubilidades dos hidróxidos de terras raras adjacentes é encontrada para o lantânio, o qual se apresenta como o elemento mais solúvel do grupo. Esta característica constitui a base de sua separação no filtrado nas condições de precipitação das demais terras raras.

O uso de borbulhamento de ar em solução de hidróxido de amônio foi inicialmente introduzido por Trombe em 1942 para separação de ítrio do grupo de terras raras pesadas [4], e utilizado por Vickery na purificação de lantânio [6]. Além de evitar o efeito da diluição das soluções, comum em processos de adição direta de hidróxido de amônio às soluções de terras raras, esse método apresenta a vantagem de permitir um controle mais satisfatório do pH das soluções, produzindo precipitados densos e de boa filtrabilidade [2,4,6]. Segundo Krumholz e colaboradores [2], esse processo apresenta um maior grau de eficiência de separação quando aplicada em soluções clorídricas.

A utilização dessa técnica é abordada no presente trabalho com ênfase à obtenção de óxido de lantânio purificado, empregando-se, como matéria prima, o carbonato de didímio proveniente do processamento da monazita. Este estudo surgiu da necessidade de preparação de insumos (concentrados de lantânio de alta pureza) para a pesquisa de processos de obtenção de óxidos e demais compostos desse elemento com características físicas controladas. Paralelamente, possibilitou a produção de concentrados de neodímio/praseodímio para o desenvolvimento de processos de separação de terras raras pela técnica de extração com solventes.

Experimentos realizados em estudos anteriores demonstraram que o valor de pH final de precipitação, que atende ao compromisso grau de purificação-eficiência de recuperação de lantânio, é da ordem de 7,5 [8]. Dando continuidade a essa linha de pesquisa, foi verificada neste trabalho a influência da concentração de terras raras na solução de partida, além dos estudos referentes ao uso do gás amônia e a separação do lantânio em três estágios sucessivos de precipitação.

PARTE EXPERIMENTAL

MATÉRIA PRIMA E REAGENTES

Os experimentos de precipitação foram realizados empregando-se soluções clorídricas de terras raras, obtidas a partir do carbonato de didímio produzido pela Nuclemon, sendo a composição desse material apresentada na Tabela I. A dissolução do concentrado foi conduzida a temperatura ambiente, pela adição do material à solução de ácido clorídrico 6 N. O gás amônia utilizado é de pureza 99,8%, e os demais reagentes, hidróxido de amônio e ácido clorídrico, são de grau analítico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As reações foram realizadas em dois tipos de sistemas. No sistema 1, a amônia foi gerada pelo borbulhamento de ar em uma solução de hidróxido de amônio, enquanto que no sistema 2, os ensaios foram conduzidos diretamente com a mistura NH_3/ar . Em ambos os casos utilizou-se reatores com tampa de teflon, munida de uma abertura para o agitador mecânico, de uma entrada para o tubo de alimentação da mistura de gases (NH_3/ar), uma saída para os gases e uma abertura para o eletrodo de medição de pH. Cabe mencionar que no sistema 1 foi utilizado um reator de vidro de 1 litro, e no sistema 2 foram empregados tanto o reator de vidro como um reator de polietileno de 8 litros de capacidade.

Os precipitados obtidos foram filtrados a vácuo e lavados com soluções clorídricas de mesmo pH de precipitação. Foram submetidos à análise tanto a torta como o filtrado obtidos em cada experimento. O precipitado foi caracterizado após dissolução em ácido clorídrico 6 N. Ao filtrado foram adicionados 10 mL do mesmo ácido, visando evitar possíveis reações de hidrólise dos elementos presentes.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Influência da concentração de terras raras

A concentração de terras raras na solução inicial foi estudada no intervalo de 30 a 150 g/L de R_2O_3 , fixando-se o pH em 7,50 e empregando-se o sistema de geração de amônia pelo borbulhamento de ar a uma vazão de 0,4 m³/h em solução de hidróxido de amônio 1 M (sistema 1).

Uso de gás amônia como agente precipitante

A utilização de gás amônia como agente de precipitação foi incluída neste estudo, visando-se aumentar a capacidade de operação em escala de laboratório e por permitir o controle da concentração do precipitante ao longo da operação, ao contrário do sistema NH_4OH/ar . Os parâmetros avaliados nesta fase consistiram na vazão de NH_3 no intervalo de 0,03 a 0,14 m³/h e vazão de ar na faixa de 0 a 0,8 m³/h.

Separação de lantânio em estágios múltiplos de precipitação

Os testes desta série foram realizados utilizando-se como solução inicial, em cada operação, o filtrado da precipitação anterior, após ajuste da concentração dos metais em 50g/L de R_2O_3 e pH inicial 1,0. Estes estudos compreenderam 3 estágios sucessivos de precipitação. O primeiro estágio foi conduzido no sistema 2 (NH_3/ar), em bateladas de 8 litros, devido à necessidade de preparação de material para a realização dos testes subsequentes. Para as reações de precipitação dos demais estágios foi empregado o sistema 1 (NH_4OH/ar).

CONTROLE ANALÍTICO DE PROCESSO

A concentração de terras raras das soluções de precipitação foi determinada pelo método gravimétrico via oxalato, e os elementos individuais foram analisados pela técnica de espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP). Os teores apresentados de lantânio dos

produtos obtidos são relativos à concentração total de terras leves com exceção do cério, ou seja $[La/(La+Nd+Pr)] \cdot 100$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de porcentagem de precipitação das terras raras em função da concentração da solução inicial são apresentados na Figura 1. Observa-se que esse parâmetro exerce influência significativa no rendimento de precipitação das terras raras mais leves, a saber, lantânio, neodímio e praseodímio. Já o comportamento dos elementos samário e gadolínio mostrou-se praticamente constante no intervalo de concentração estudado.

O menor valor de produto de solubilidade do hidróxido de lantânio em relação ao grupo é comprovado na Figura 1, o que é ilustrado pelos valores mais baixos de rendimento de precipitação observados para esse elemento. Com relação às demais terras raras, especialmente o neodímio, verifica-se que a recuperação é quantitativa para concentrações superiores a 100g/L de R_2O_3 . Estas condições, entretanto, apresentaram algumas dificuldades operacionais, sob o ponto de vista de agitação e homogeneização do sistema. Em função dessa limitação, optou-se pela concentração de 50 g/L de R_2O_3 para a realização dos estudos subsequentes. Nessas condições, o arraste de lantânio na torta foi da ordem de 20%.

Os resultados referentes ao uso da amônia gasosa como precipitante são apresentados nas Figuras 2 e 3. As curvas obtidas permitem observar que, nas condições investigadas, a vazão de amônia quase não exerce influência no comportamento de precipitação das terras raras estudadas. É interessante ressaltar, entretanto, que para valores superiores a 0,04 m³/h, a nucleação dos precipitados é comprometida, aumentando o caráter gelatinoso dos produtos formados.

Com relação à determinação da melhor relação NH_3 /ar, verificou-se que, para baixos valores de vazão de ar, ocorre um significativo arraste de lantânio no precipitado, decorrente, principalmente, da dificuldade de controle da velocidade de precipitação. Esses resultados mostraram a necessidade de se utilizar a amônia diluída em ar. Nas condições estudadas, a vazão de ar definida foi de 0,6 m³/h para uma vazão de amônia de 0,04 m³/h, correspondente a uma concentração de amônia de 6% (relação volumétrica).

Os resultados referentes às séries de precipitação em estágios múltiplos são apresentados na Tabela II. Tem-se, para cada estágio, a composição dos concentrados de partida e dos produtos, bem como os rendimentos obtidos de recuperação de lantânio.

De uma maneira geral, o pH de precipitação mostrou ser um fator crítico da eficiência de separação dos elementos terras raras, em virtude da proximidade dos valores de produtos de solubilidade dos hidróxidos envolvidos. Os dados da Tabela II ilustram esse efeito, traduzido por uma maior flutuação nos resultados obtidos, diminuindo do primeiro para o último estágio de precipitação, em ordem decrescente das massas dos elementos a serem precipitados. No caso do primeiro estágio, em particular, os valores mais elevados de desvio padrão podem ser decorrentes também da maior dificuldade de dispersão dos gases e homogeneização do sistema utilizado.

A análise dos dados da Tabela II permite estimar, para o processo utilizado, um rendimento global de recuperação de lantânio em 50%. O concentrado de lantânio obtido é de pureza superior a 98%, ao final das três operações sucessivas de precipitação.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho demonstraram a viabilidade de obtenção de óxido de lantânio de pureza superior a 98 %, partindo-se do carbonato de didímio e utilizando-se a técnica de precipitação fracionada em sistema amoniacal.

O emprego de amônia gasosa mostrou-se adequado ao processo, ressaltando-se a necessidade de sua diluição com ar para melhorar o controle da cinética de precipitação e minimizar as perdas de lantânio no processo. Nesse sentido, foram definidas as seguintes condições de operação:

- . Concentração da solução inicial = 50 g/L de R_2O_3
- . pH de precipitação = 7,50
- . Vazão de amônia = 0,04 m³/h
- . Vazão de ar = 0,6 m³/h
- . Número de estágios = 3

AGRADECIMENTOS

Os autores apresentam seus agradecimentos à FINEP, pelo apoio financeiro através de projeto PADCT, aos Laboratórios Analítico e de Espectrometria de Plasma da Coordenadoria de Caracterização de Materiais, pela execução das análises e à Supervisão de Combustíveis para Reatores de Potência, pelo uso de suas instalações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. Oxford, Pergamon, 1973.
- [02] KRUMHOLZ, P.; BRIL K.; BRIL S.; BEHMOIRAS, J.; GOTTDENKER, F.; LIMA, F.W. Brazilian practice in the separation of rare earths. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy : proceedings of the 2nd United Nations international conference on ... held in Geneva, 1-13 september, 1958*. v. 28 p.184-95.
- [03] MOELLER, T.; KREMERS, H.E. The basicity characteristics of scandium, yttrium and the rare earth elements. *Chem. Rev.*; 37: 97-159, Jan.1945.
- [04] TROMBE, F. Nouvelle méthode de précipitation basique appliquée à la séparation des éléments des terres rares. *Comptes rendus*. 215 : 539-41, 1942.
- [05] ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.V. *Metallurgy of rare metals*. Jerusalem, IPST, 1966.
- [06] VICKERY, R.C. The separation and purification of lanthanum. Part I. Hydroxide precipitation. *J. Chem. Soc.* ; 2506 - 11, 1949.
- [07] ORHANOVIC, Z.; POKRIC, B.; FÜREDI, H.; BRANICA, M. Precipitation and hydrolysis of metallic ions. III. Studies on the solubility of yttrium and some rare earth hydroxides. *Croatica Chemica Acta*, 38: 269-276, 1966.
- [08] RICCI, D.R.; CUNHA, S.M.; PEREIRA, M.R.P.; SILVA, S.; USSUI, V.; CASTRO, A.R.M.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Processos hidrometalúrgicos de fracionamento de terras raras. In : ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *Tratamento de minérios e hidrometalurgia : anais do XIV Encontro Nacional de ...realizado em Salvador. 9-12 Setembro, 1990*. Salvador. v.2. p. 1046-63.

TABELA I - COMPOSIÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA
(CARBONATO DE DIDÍMIO)

ÓXIDO DE TERRA RARA	TEOR (% em relação a R ₂ O ₃ totais)
La ₂ O ₃	45,9
CeO ₂	3,7
Pr ₆ O ₁₁	8,4
Nd ₂ O ₃	33,6
Sm ₂ O ₃	4,6
Eu ₂ O ₃	0,05
Gd ₂ O ₃	2,2
Tb ₄ O ₇	0,1
Dy ₂ O ₃	0,3
Ho ₂ O ₃	< 0,05
Er ₂ O ₃	< 0,05
Yb ₂ O ₃	< 0,05
Y ₂ O ₃	1,1

TABELA II- RESULTADOS DE PRECIPITAÇÃO EM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS

CARACTERÍSTICAS DE PROCESSO	ETAPA DA PRECIPITAÇÃO		
	ESTÁGIO 1	ESTÁGIO 2	ESTÁGIO 3
Concentrado de partida (La/(La+Pr+Nd).100) (%)	45 ± 2	87 ± 2	95,0 ± 0,1
Concentrados de La obtidos [La/(La+Pr+Nd)].100 (%)	87 ± 5	94 ± 3	98,4 ± 0,9
Recuperação de La (%)	70 ± 17	81 ± 11	92 ± 2
Concentrados de Nd obtidos [Nd/(La+Pr+Nd)].100 (%)	52 ± 3	40 ± 6	20 ± 4
[Pr/(La+Pr+Nd)].100 (%)	14 ± 1	16 ± 3	12 ± 3

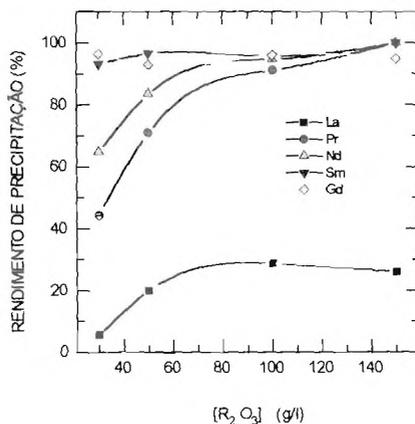


Figura I - Curvas de rendimento de precipitação em função da concentração de terras raras (vazão de ar : 0,4 m³/h, [NH₄OH] : 1 M)

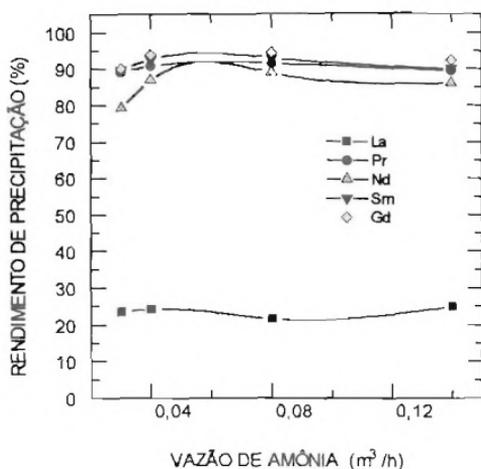


Figura 2 - Curvas de rendimento de precipitação em função da vazão de amônia (Vazão de ar : 0,4 m³/h, [R₂O₃] : 50 g/L, pH : 7,50, Volume : 1L)

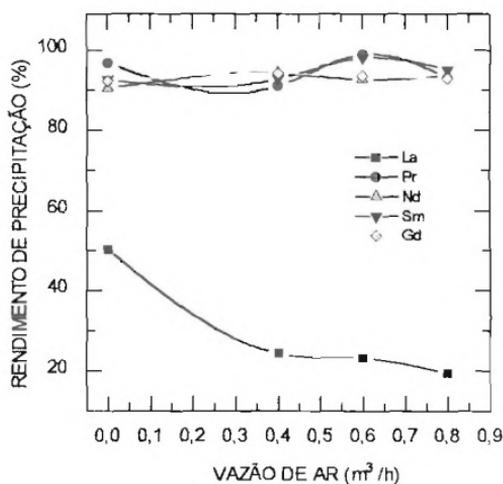


Figura 3 - Curvas de rendimento de precipitação em função da vazão de ar (vazão de amônia : 0,04 m³/h, [R₂O₃] : 50 g/L, pH:7,50, Volume : 1L)