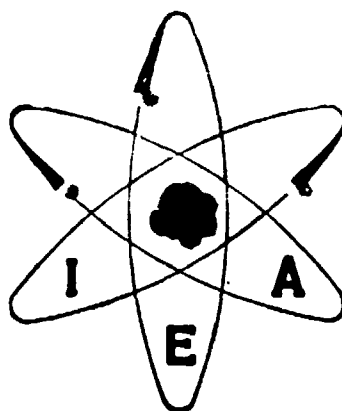




**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO PURO A PARTIR DOS CLORETOS
DE TERRAS RARAS. PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA COM
URÉIA - ÁGUA OXIGENADA**

KIYOE UMEDA e ALCÍDIO ABRAO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 382
Fevereiro — 1975

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO PURO A PARTIR DOS
CLORETOS DE TERRAS RARAS. PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA
COM UREIA—ÁGUA OXIGENADA.**

Kiyoe Umeda e Alcídio Abrão

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 382
Fevereiro 1975**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jefet - Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO PURO A PARTIR DOS CLORETOS DE TERRAS RARAS. PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA COM URÉIA-ÁGUA OXIGENADA.

Kiyoe Umeda e Alcídio Abrão

RESUMO

Descreve-se a obtenção de óxido cérico (CeO_2) com pureza acima de 97% pela aplicação da técnica de precipitação homogênea fracionada. A separação seletiva do cério foi feita por precipitação homogênea pela hidrólise da uréia na presença de água oxigenada, a partir dos cloretos de terras raras contendo todos os lantanídeos, provenientes da industrialização da monazita.

As melhores condições para a obtenção do óxido de cério IV de aproximadamente 94% de pureza são concentração dos lantanídeos: 35 a 70 g R_2O_3 /l e pH 2,0, temperatura de hidrólise 88-90 °C, relação uréia/ R_2O_3 = 4, relação H_2O_2 / Ce_2O_3 = 1,5-5,0 e tempo de hidrólise 4 horas. A lixiviação do precipitado com ácido nítrico diluído (0,25 a 0,75M) conduz a um produto contendo 97-98,5% de CeO_2 .

Introdução

O Brasil vem produzindo industrialmente sais de tório e de terras raras (TR) há 30 anos¹⁵, a partir das areias monazíticas. A maior parte da produção dos sais lantanídicos é vendida ao exterior na forma de "cloreto de cério", denominação comercial que indica e inclui a mistura de todos os lantanídeos na forma de seus cloretos. Uma pequena parte da produção é destinada à preparação de óxido cérico (CeO_2) e vendida para a indústria local, para uso em polimento de lentes. No âmbito nacional, a aplicação das terras raras, incluindo-se o cério, é feita ainda para a fabricação das pedras de isqueiros, sendo também pequena parte destinada às indústrias metalúrgicas.

Atendendo à conveniência de separar os lantanídeos individuais, Krumholz e colab.¹⁶ foram os primeiros a iniciar estudos de fracionamento das terras raras no País. Com esta motivação ainda viva a Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) no Instituto de Energia Atômica (IEA) retomou os estudos de fracionamento das terras raras e apresenta aqui uma técnica que possibilita a obtenção dos elementos lantanídicos individuais, com pureza acima de 97%. Este trabalho descreve a separação do cério e sua purificação na forma de CeO_2 .

Os elementos Ce e La contribuem com quase 70% do total dos lantanídeos na monazita, conforme se pode ver pela Tabela I.

No Brasil, como na Índia e na Austrália, a ocorrência da monazita é das maiores do mundo, encontrando-se as reservas nacionais ao redor de 120.000 toneladas²¹, localizadas principalmente nas praias do litoral sul dos Estados da Bahia, Espírito Santo e norte do Rio de Janeiro. Em sua composição a monazita brasileira¹⁷ tem de 60 a 65% de óxidos de lantanídeos do grupo cérico, 28% em P_2O_5 , 5 a 6% em ThO_2 e 0,15 a 0,35% em U_3O_8 .

As areias monazíticas, como encontradas nas praias, aparecem misturadas com outras

espécies mineralógicas, contendo aproximadamente 25% de minerais pesados, dos quais a monazita representa de 6 a 8%⁴. Um tratamento prévio de concentração é feito "in loco", para a separação hidrogravimétrica do quartzo dos minerais mais densos, sendo os principais dentre eles a monazita, a ilmenita, a zirconita e a magnetita. Em seguida a mistura destes minérios sofre uma separação eletromagnética, obtendo-se um minério concentrado com teor de 90 a 95% em monazita¹⁷. Na Usina Santo Amaro (USAM), S. Paulo, o aproveitamento industrial das areias monazíticas é feito conforme o esquema apresentado na Figura 1³.

Tabela 1
Distribuição das Terras Raras em Monazitas

Elemento	Porcentagem como óxido	
	Monazita Típica ¹⁴	Monazita Brasileira ⁵
La	22	22,4
Ce	44	47,6
Pr	5	4,9
Nd	15	18,3
Sm	2	2,2
Eu	0,05	0,049
Gd	1,0	1,66
Tb	0,002	0,15
Dy	0,1	0,45
Ho	0,03	0,047
Er	0,05	0,06
Tm	0,005	0,0034
Yb	0,01	?
Lu	0,001	?
Y	2	1,37

O concentrado assim obtido, denominado usualmente de "Cloretos de Terras Raras", constitui a matéria prima para a obtenção das várias frações dos lantanídeos individuais, entre eles, Ce, Nd, Pr, Sm e La. Neste concentrado a composição das terras raras é, praticamente, a mesma do minério original, conforme se vê na Tabela 2.

Tabela 2
Composição Média dos Lantanídeos nos "Cloretos de TR"

Elemento	Porcentagem como 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	0,36
Ho	0,035
Er	0,07
Tm	0,005
Yb	0,02
Lu	n.d.
Y	1,4

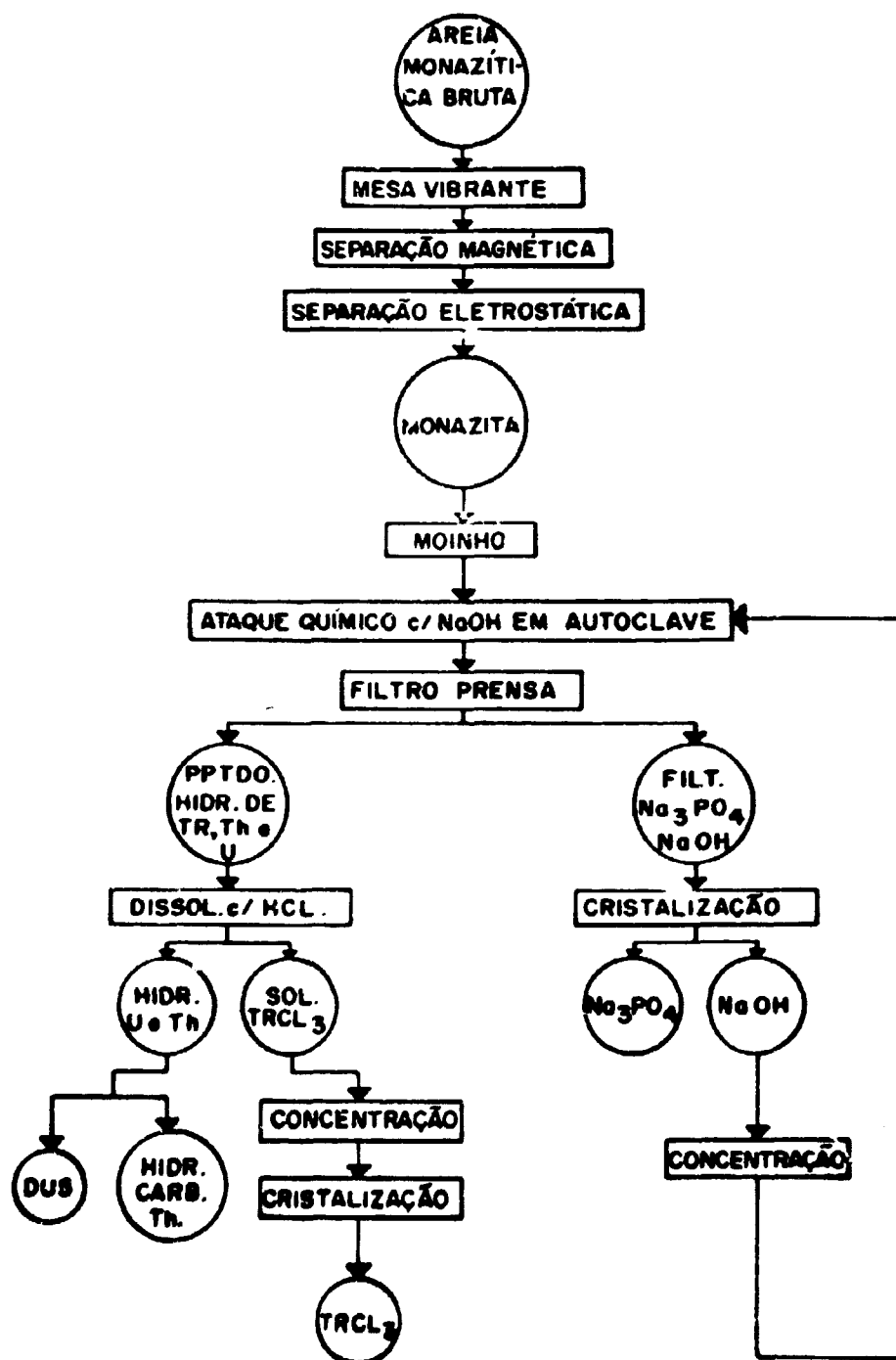


Figura 1

Esquema das principais fases do tratamento industrial da monazita na APM, São Paulo⁽³⁾.

Observa-se na tabela 2 que, aproximadamente a metade das terras raras da monazita é representada pelo óxido de cério, constituindo-se o restante, em ordem decrescente, em óxidos de La, Nd, Pr, Sm e de 1 a 5% em óxidos de ítrio e grupo das terras itricas (Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho e Tm).

Objetivo

O objetivo principal do presente trabalho é a obtenção de óxido de cério (CeO_2) com pureza acima de 97%, por meio da aplicação da técnica de precipitação homogênea fracionada, partindo-se dos cloretos de terras raras fornecidos pela USAM, S. Paulo.

A separação seletiva do cério foi realizada aplicando-se a técnica de precipitação homogênea fracionada, por meio de hidrólise de uréia e água oxigenada para a oxidação do Ce-III a Ce-IV, obtendo-se como primeiro precipitado o hidróxi-carbonato de Ce-IV. Procedeu-se depois ao fracionamento das demais terras raras contidas no filtrado para a obtenção de várias frações enriquecidas em Nd, Pr, Sm e La.

Estudos Realizados

A separação dos elementos das terras raras pode ser realizada baseando-se na diferença de basicidade, na variação do estado de oxidação e nas suas propriedades de formar complexos com muitos ligantes²².

Dos vários métodos para o enriquecimento prévio das terras raras em grupos optamos pelo fracionamento por meio de hidrólise da uréia, explorando a diferença de basicidade dos vários lantanídeos.

Um levantamento das referências sobre precipitação homogênea para a separação das terras raras indicou a existência de apenas poucos trabalhos^{8, 11, 12, 13} usando uréia e, ainda mais, os referidos trabalhos foram feitos usando misturas sintéticas de apenas alguns lantanídeos e em escala de poucos miligramas. Trabalhos relativos à aplicação tecnológica da prática de precipitação homogênea fracionada com uréia na separação das terras raras não foram publicados. Entretanto, os métodos de separação do cério baseados na variação do estado de oxidação, principalmente a precipitação dos hidróxidos de terras raras, oxidação por secagem ao ar e a dissolução fracionada são conhecidos há muitos anos.

Estudou-se neste trabalho a precipitação seletiva dos hidróxi-carbonatos de cério tetravalente, com o uso de uréia como gerador da molécula NH_3 , e água oxigenada como oxidante. O filtrado, praticamente isento de cério, foi guardado para o enriquecimento dos outros elementos lantanídicos.

Os experimentos de precipitação homogênea fracionada foram conduzidos de modo a obter um composto de cério o mais puro possível, por meio do estudo das variáveis temperatura, tempo de hidrólise, concentração da solução dos cloretos de terras raras, relação uréia/ R_2O_3 (mistura dos lantanídeos expressa como óxidos) e relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}$. Uma lixiviação ácida controlada do precipitado de cério, depois da secagem, complementa a sua purificação.

Métodos de Separação do Cério

Em escala industrial os métodos de separação dos lantanídeos podem ser resumidos nas

seguintes técnicas: precipitação ou dissolução fracionada, troca iônica e extração com solventes. A precipitação ou dissolução fracionada é das mais antigas técnicas, sendo utilizada, principalmente, na separação de elementos quimicamente semelhantes. Baseia-se na diferença de solubilidade dos compostos lantanídicos, a qual decresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico, do lantânio ao lutécio²². É uma prática pouco eficiente, necessitando, na maioria dos casos, de muitas operações de precipitação e de dissolução, até a obtenção de um produto final purificado. É técnica laboriosa e muito demorada.

Com a introdução dos métodos que se utilizam da propriedade do desenvolvimento do agente precipitante no próprio meio da reação o processo de precipitação tomou um novo estímulo podendo-se aplicá-lo, com resultados satisfatórios, em operações de laboratório. Esta técnica é denominada precipitação homogênea⁸; além de ser mais econômica, é mais eficiente, evitando-se o inconveniente da concentração local dos reagentes, que provoca um decréscimo considerável no desempenho da reação. Os reagentes mais utilizados na separação das terras raras por precipitação homogênea são: oxalato de dimetila, tricloroacetato, ácido sulfâmico e uréia. As vantagens desta técnica são a obtenção de produtos de fácil filtração, o uso de equipamentos simples e a facilidade no controle da operação.

As grandes instalações de separação de terras raras existentes na atualidade utilizam as associações das técnicas de precipitação ou dissolução fracionadas, com extração por solventes ou/ e troca iônica^{19, 22}. Como fase de concentração ou separação prévia das terras raras em grupos valem-se das técnicas de dissolução ou de precipitação, empregando-se na separação individual dos lantanídeos as técnicas de extração por solventes ou de troca iônica.

No presente trabalho utilizou-se a precipitação homogênea fracionada com o uso de uréia e água oxigenada como oxidante, para a separação inicial do cério.

Os métodos de uso corrente na separação do cério são aqueles baseados na variação do estado de oxidação, em virtude de os sais de Ce-IV serem mais facilmente hidrolisáveis em relação aos sais dos outros lantanídeos trivalentes. Afora isso, o cério tem a propriedade de ser facilmente oxidado, constituindo-se por essa razão numa exceção em relação às demais terras raras.

A oxidação do cério pode ser efetuada com o emprego de vários agentes oxidantes²⁹ como persulfato, permanganato, dicromato, hipoclorito, clorato e água oxigenada, estes em grande parte utilizados para fins analíticos.

Os métodos clássicos de separação do cério das demais terras raras aplicados na tecnologia são, em resumo: oxidação dos hidróxidos de cério pelo ar à temperatura de 100-150°C²⁶, cloração da suspensão aquosa dos hidróxidos¹⁸ e oxidação eletrolítica²⁷. Os principais métodos de separação de cério envolvidos em escala de laboratório são: oxidação do cério com ozônio em temperatura de 23 e 85°C², separação do cério por precipitação com mistura gás NH₃ ar ou gás NH₃-água oxigenada⁷ à temperatura de 98°C; separação do cério das terras raras no sistema uréia-NH₄Cl-ácido fórmico à temperatura 80-95°C¹⁰.

Separção de Cério por Precipitação Homogênea Fracionada e Ozônio com Oxidante

Foram feitas alguns experimentos utilizando-se ozônio como agente oxidante para o cério. Estes experimentos foram executados nas mesmas condições daqueles efetuados no

sistema uréia-água oxigenada. Na oxidação do Ce III a Ce IV utilizou-se um gerador de ozônio de uso doméstico, com capacidade aproximada de 200 mg de O_3 por hora. O resultado preliminar obtido nestes experimentos, após a hidrólise da uréia durante 3 horas a $90^\circ C$, com borbulhamento contínuo de mistura ar-ozônio, foi um precipitado de hidróxi-carbonato de Ce-IV com teor de 60% em CeO_2 e um filtrado contendo aproximadamente 50% do total do cério contido na solução de partida. O precipitado era bem denso, mais denso que aquele obtido quando da oxidação do cério com água oxigenada, e muito facilmente filtrável.

O baixo teor de cério nos hidróxidos precipitados se deve, provavelmente, à pequena capacidade do ozonizador, pois segundo Bauer², a oxidação do cério em solução requer um ozonizador capaz de gerar aprox. 2,5 g O_3 /hora.

Embora os poucos experimentos feitos usando ozônio como oxidante já tenham indicado a possibilidade de êxito, esta separação do cério não foi continuada por não se dispor, no momento, de um gerador de ozônio de maior produção.

Precipitação Homogênea Fracionada de Terras Raras. Separação do Cério por Hidrólise de Ureia na Presença de Água Oxigenada.

Neste trabalho usou-se a técnica de precipitação homogênea fracionada, com uso de uréia como gerador de NH_3 , fazendo-se a hidrólise em temperatura ao redor de $90^\circ C$, e água oxigenada como oxidante do cério, para sua separação dos outros lantanídeos numa solução dos cloretos produzida a partir do processamento industrial da monazita.

Os primeiros trabalhos de aplicação da técnica de precipitação homogênea fracionada, na separação das terras raras, datam do 3º decênio do século XX. Selwood²⁷ em 1933 estudou a separação de pequenas quantidades do par La-Nd por hidrólise de uréia em meio nítrico. Fogg e Hass⁶, em 1936, estudaram a separação Er-Y em soluções nítricas contendo sulfato, por hidrólise de uréia à temperatura de $90-95^\circ C$.

Por muito tempo esta técnica limitou-se às aplicações na química analítica, para análise gravimétrica e nos estudos de co-precipitação^{30, 9, 25}. Entretanto, no decênio de 50 foram desenvolvidos alguns trabalhos de aplicação tecnológica de precipitação homogênea, nos Estados Unidos, no Japão e na Rússia. Jaquit¹² fez o estudo da precipitação dos carbonatos de terras ítricas por meio de hidrólise dos correspondentes tricloroacetatos. Murrel, Quill e Salutsky²³ obtiveram os carbonatos de La, Nd e Sm hidrolisando os correspondentes tricloroacetatos. Kleimberg e colab.¹³ precipitaram os sulfatos de lantanídeos a partir de suas soluções dos sulfamatos, para o fracionamento em grupos, usando nitrito para a decomposição do sulfato. Hagiwara¹¹ estudou o efeito de pH e da presença de sais de amônio na precipitação das terras raras individuais, por hidrólise da uréia em soluções tamponadas com ácidos orgânicos, entre eles os ácidos fórmico e acético. Andreeva¹ utilizou uréia na separação das terras ítricas.

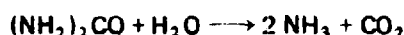
Do levantamento de referências bibliográficas feito por nós observa-se que o número de trabalhos que usam a técnica de precipitação homogênea na separação dos lantanídeos é bem pequeno e não existem, praticamente, trabalhos de aplicação tecnológica de separação das terras raras por hidrólise de uréia.

Procurou-se aqui explorar a facilidade com que a uréia sofre hidrólise e o cério é oxidado

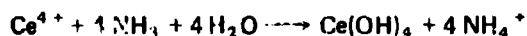
a Ce-IV, para a sua precipitação fracionada e separação das demais terras raras, a partir de seus cloretos. A parte experimental foi programada com o objetivo de hidrolisar a uréia na presença de água oxigenada apenas na primeira fração, precipitando totalmente o cério na sua forma oxidada e, nas precipitações seguintes, precipitar os outros lantanídeos, sem água oxigenada, fazendo-se o controle apenas pelo pH.

A precipitação homogênea com uréia apresenta a vantagem de obtenção de precipitados mais densos e de fácil filtração. Ainda mais, o cério tetravalente é menos básico que os lantanídeos trivalentes. Explorou-se também aqui esta vantagem para a sua separação em primeiro lugar, fazendo-se a hidrólise da uréia na presença de água oxigenada.

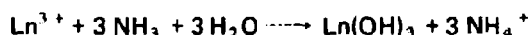
A hidrólise da uréia inicia-se em temperatura próxima de 90°C^8 , conforme a reação:



Durante a hidrólise, as moléculas de amônia liberadas na reação contribuem para um aumento gradativo do pH, e tendo como consequência a precipitação dos hidróxidos (ou hidróxi-carbonatos) de Ce-IV e das outras terras raras, cuja composição, por simplicidade, admitiremos como $\text{Ce}(\text{OH})_4$ e $\text{Ln}(\text{OH})_3$, segundo as reações:



e



PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Terras Raras

Em todos os experimentos de fracionamento por precipitação homogênea descritos neste trabalho foi usado um único concentrado de lantanídeos, denominado freqüentemente como "cloretos de terras raras". Esta matéria prima é obtida a partir da monazita e apresenta a composição média indicada na Tabela 2.

As soluções de cloretos de terras raras foram preparadas por diluição com água, usando-se o concentrado como recebido da USAM, S. Paulo.

Uréia - grau comercial

Métodos Analíticos

As determinações analíticas foram realizadas nos Laboratórios Analíticos da CEQ, utilizando-se diferentes técnicas, entre elas, espectrofotometria (visível e UV), espectrofluorimetria, espectrografia, complexometria, gravimetria e polarografia. Cério foi determinado por titulação idiométrica³¹.

Procedimento para a Separação do Cério

Prepara-se a solução dos lantanídeos a partir do concentrado "cloretos de terras raras",

por diluição com água desionizada, transfere-se para o reator químico e ajusta-se o pH a 2,0 com ácido clorídrico diluído. Em seguida adiciona-se uréia e aquece até atingir aproximadamente 70°C, com agitação contínua, quando então se inicia o gotejamento da água oxigenada, o que é feito com vazão constante. A 75°C observa-se que a solução, inicialmente de coloração amarelada, muda para alaranjada. A precipitação dos hidróxidos de Ce-IV (ou outros produtos de hidrólise, mais provavelmente hidróxi-carbonatos) é iniciada em temperatura próxima de 86°C e em pH 2,5. Mantém-se o aquecimento ($90 \pm 2^\circ\text{C}$) durante o intervalo de tempo suficiente para precipitar todo o cério contido na solução. Após a precipitação filtra-se, ainda quente, obtendo-se o precipitado de Ce-IV, de cor alaranjada. O filtrado, que se apresenta de cor rosada, pH em torno de 5,0, contém as demais terras raras. Ele é reservado para o fracionamento dos outros lantanídeos. O precipitado de cério é secado a 110-120°C e depois lixiviado com ácido diluído, para a purificação final, separado por filtração, secado e calcinado a CeO_2 .

Programação Experimental para Optimização das Condições de Fracionamento.

Foram realizados aproximadamente 100 experimentos de precipitação homogênea com a finalidade de estabelecer as melhores condições de precipitação por hidrólise controlada de uréia para a separação quantitativa do cério e para a obtenção de hidróxidos de Ce-IV, com a maior pureza possível.

Todos os experimentos de precipitação homogênea foram executados nos seguintes intervalos:

volume de solução LnCl_3 : 0,5 a 15 litros
 concentração: 35 a 150 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{l}$
 temperatura: 85 a 98°C
 pH: 2,0 a 6,5

Precipitação Seletiva do Cério

Para a determinação das melhores condições de precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV, por hidrólise de uréia e uso de água oxigenada como oxidante, fizeram-se experimentos para estudar as seguintes variáveis:

1. temperatura de precipitação do cério (hidrólise da uréia)
2. concentração da solução de cloretos de terras raras
3. relação uréia/ R_2O_3
4. relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}$

mantendo-se constantes o pH inicial da solução de terras raras e a concentração inicial de água oxigenada.

Influência da Temperatura na Precipitação do Cério

Para a verificação da influência da temperatura na precipitação seletiva do cério fizeram-se os experimentos no intervalo de 85 a 96°C, nas seguintes condições:

1. volume da solução de LnCl_3 : 500 ml
2. concentração da solução de LnCl_3 : 50 g R_2O_3 / l
3. pH inicial da solução de LnCl_3 : 2,0
4. relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa) : 3
5. concentração inicial de H_2O_2 : $19 \pm 1\%$

Nestes experimentos de precipitação seletiva dos hidróxi carbonatos de Ce-IV foram gastos, em média, 200 ml de H_2O_2 , i.e., aproximadamente 1,5 g de H_2O_2 por grama de R_2O_3 . A duração de cada experimento variou de 3 a 5 horas. Os resultados desta série de experimentos estão na tabela 3.

Pode-se observar pela Tabela 3 que as melhores condições para a remoção do cério estão no entorno de $88-90^\circ\text{C}$ e 4,0-4,5 horas para a hidrólise da uréia, mantidos os demais parâmetros constantes. Nestas condições são removidos da solução 50-51% dos óxidos totais, dos quais 95% são CeO_2 , conseguindo-se eliminar praticamente todo o cério. A análise do filtrado revelou um conteúdo menor que 0,1% de cério, por meio de espectrofotometria UV, conforme pode ser visto pelas figuras 2 e 3.

Experimentos de hidrólise em temperaturas superiores a 90°C mostraram que a remoção do cério é completa, mas a coprecipitação de outras terras raras cresce com a temperatura. O mesmo foi verificado quando a hidrólise era feita em temperaturas inferiores a 88°C , mas aumentando o tempo de precipitação acima de 4,5 horas.

Tabela 3

Precipitação Seletiva do Ce no Sistema TR-Uréia- H_2O_2 .
Efeito da Temperatura,

Experimento nº	Temp. de hidrólise ($^\circ\text{C}$)	Tempo de precipitação (h)	Precipitado	
			R_2O_3 (%)	% CeO_2 / R_2O_3
1	86 ± 1	5,0	55,5	85
2	88 ± 1	4,5	51,0	95
3	90 ± 1	4,0	50,5	95
4	92 ± 1	3,7	52,5	91
5	95 ± 1	3,0	54,0	87
Solução Original				48

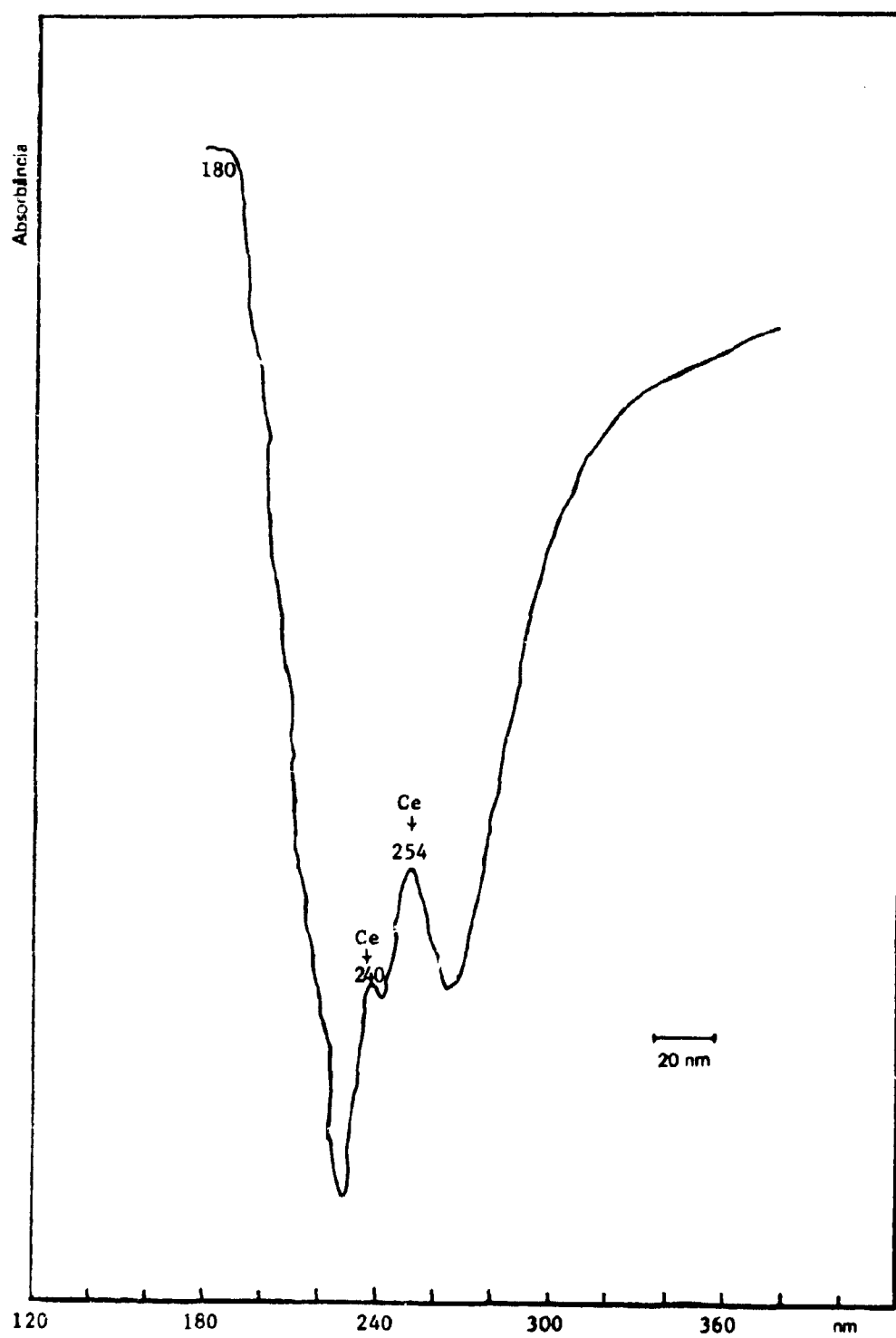


Figura 2

Espectro da Solução Original Cloretos de TR^{IV} 0,1 g R_2O_3 /l em HClO_4 1M

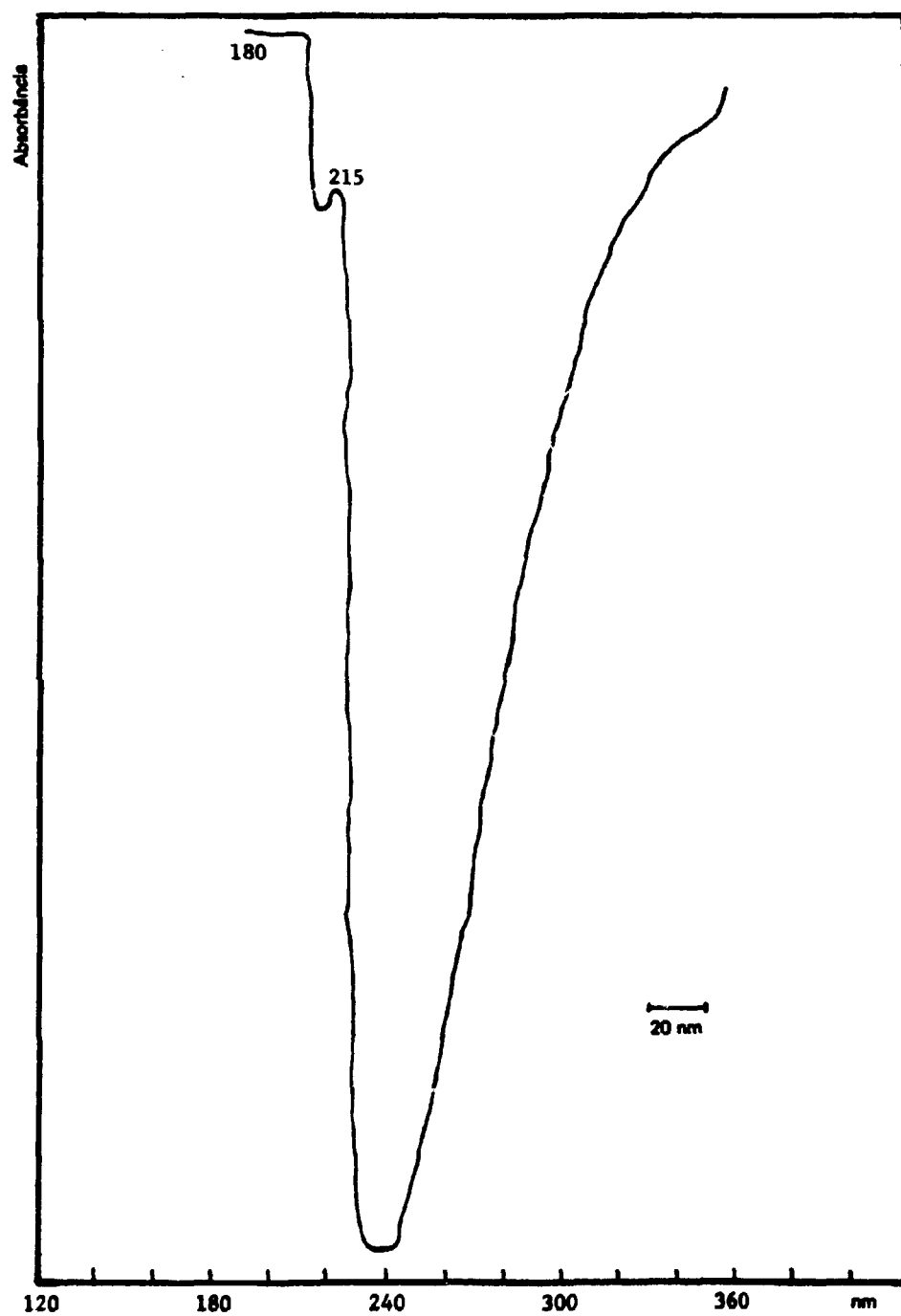


Figura 3

Espectro do filtrado (F₁) obtido por precipitação homogênea
10 g R₂O₃/l em HClO₄ 1M

Efeito da Concentração dos Cloretos de Terras Raras

Para o estudo da concentração da solução de "cloretos de terras raras" na precipitação dos hidróxidos de Ce-IV, fizeram-se experimentos variando a concentração no intervalo de 35 a 150 g de $R_2O_3/1$, nas seguintes condições:

1. volume da solução $LnCl_3$: 500 ml
2. pH inicial do $LnCl_3$: 2,0
3. temperatura de precipitação $90 \pm 2^\circ C$
4. relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 3
5. água oxigenada 19%: 200 ml
6. tempo de hidrólise: 4 horas

Os resultados destes experimentos estão na Tabela 4

Tabela 4

Precipitação Seletiva do Cério no Sistema TR-Uréia- H_2O_2 .
Efeito da Concentração da Solução $LnCl_3$

Exp. nº	Concentração da solução $LnCl_3 \cdot R_2O_3$ (g/1)	Precipitado	
		R_2O_3 (%)	% CeO_2/R_2O_3
1	150	—	—
2	100	53,5	90
3	70	50,0	95
4	50	50,0	95
5	35	49,5	97
Solução original			48

Pelos resultados na Tabela 4 verifica-se que para as soluções mais diluídas de cloretos de terras raras (35-70 g $R_2O_3/1$) consegue-se remover facilmente todo o cério, com pureza ao redor de 95%. Trabalhando com soluções concentradas (150 g $R_2O_3/1$) verificou-se que a precipitação é difícil, sendo, mesmo, quase impossível de realizá-la, em virtude da formação de solução muito viscosa na presença de uréia, não permitindo a precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV.

Relação Uréia/ R_2O_3 na Precipitação do Cério

Para verificar a quantidade de uréia necessária para precipitar todo o cério da solução de lantanídeos fizeram-se experimentos variando a relação uréia/ R_2O_3 nas seguintes razões: 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0- mantendo-se constantes todos os outros parâmetros.

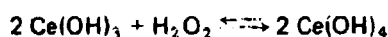
Observou-se que para precipitar todo o cério da solução de $LnCl_3$, uma quantidade de

uréia que corresponde à relação 2 g uréia/1 g R_2O_3 , já é suficiente. Experimentos feitos usando relações uréia/ R_2O_3 menores que 2 mostraram-se insuficientes para remover quantitativamente o cério, mantidos dos demais parâmetros constantes.

Para os experimentos das Tabelas 3 e 4 foi usada uma relação (uréia/ R_2O_3) = 3, por tentativa, pois naquela altura do desenvolvimento do trabalho não havia sido estudada ainda a influência da relação uréia/ R_2O_3 na precipitação dos lantanídeos. Relações acima de 3 tendem a precipitar mais rapidamente o cério, mas, por outro lado, é maior a coprecipitação das outras terras raras. Concluindo, a relação uréia/ R_2O_3 ótima está entre 2 e 3, para a precipitação do cério nas condições experimentais indicadas anteriormente.

Estudo da Relação H_2O_2 /Ce

Para o estudo da quantidade de água oxigenada necessária para a precipitação dos hidróxidos de Ce-IV foram feitos os cálculos baseando-se na equação de reação de oxidação do Ce-III a Ce-IV, em meio alcalino²⁰:



Assim, para a oxidação estequiométrica de um grama de Ce III são necessários 0,12 de H_2O_2 .

Nos experimentos realizados foram gastos, em média, 200 ml de H_2O_2 19%, para a oxidação de 7,5 a 25 g de Ce_2O_3 . Isto equivale a relações H_2O_2/Ce_2O_3 variando de 1,5 a 5,0. O consumo de água oxigenada requerido nos experimentos e o valor calculado foram comparados e verificou-se que, na prática, o gasto de água oxigenada corresponde de 10 a 30 vezes o valor estequiométrico.

Estudo da Reprodutibilidade do Método

Estabelecidas as condições de precipitação do cério por hidrólise da uréia na presença de água oxigenada, foram programados e realizados alguns experimentos em escala maior, para verificação da reprodutibilidade do método. Alguns experimentos foram feitos em escala de 1 quilograma de terras raras totais, utilizando-se a mesma técnica de precipitação para o cério, conforme descrito anteriormente. A Tabela 5 mostra os resultados de experimentos padrões usando 0,5 e 15 litros de solução de cloretos de terras raras e efetuados nas mesmas condições:

1. concentração da sol. LnCl_3 : 70 g R_2O_3 /l e pH 2,0
2. relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa) para o cério: 3
3. temperatura de precipitação do Ce(OH)_4 : $90 \pm 2^\circ\text{C}$
4. tempo de hidrólise para precipitação do cério: 4 horas
5. relação H_2O_2/Ce_2O_3 (massa/massa): 1,5
6. água oxigenada: $19 \pm 1\%$ (em massa)

Tabela 5

**Precipitação Homogênea Fracionada por Hidrólise de Uréia
Reprodutibilidade do Método para Diferentes Volumes de LnCl_3**

Vol. LnCl_3 (litro)	Precipitado		Filtrado (pH)
	R_2O_3 (%)	CeO_2 (%)	
0,5	50,0	95,0	5,0
15,0	50,0	95,0	5,0

Como conclusão pode-se afirmar que, mantidas as condições de precipitação, são obtidos hidróxi-carbonatos de cério com aproximadamente a mesma pureza, os filtrados tendo também, aproximadamente, os mesmos conteúdos das outras terras raras, i.e., o fracionamento é reprodutível para volumes (massas) maiores. Houve um fator de enriquecimento de aprox. 2 para o cério, a solução inicial apresentando 48% de CeO_2 . O filtrado se apresentava praticamente isento de cério.

Descontaminação de Lantanídeos por Lixiviação do Precipitado de Cério com HNO_3 .

A separação dos carbonatos básicos de Ce-IV pela técnica aqui descrita produz um precipitado de cério com teor máximo de 94-96% em CeO_2 , contaminado com as demais terras raras.

Uma programação experimental para a redissolução destes lantanídeos com ácidos inorgânicos foi executada e mostrou que eles podem ser removidos com relativa facilidade. Os experimentos foram realizados usando-se o precipitado ainda úmido e depois de secado a 110°C . A lixiviação foi feita com ácido nítrico. Embora possa ser usado também o ácido clorídrico, preferiu-se o primeiro, para evitar a contaminação com o ion Cl^- , pernicioso para as operações posteriores de uso do cério (corrosão de equipamento). A lixiviação foi feita à temperatura ambiente ($22-28^\circ\text{C}$), sob agitação contínua, durante 30 minutos, seguido de filtração. Com este tratamento obtém-se produtos com teores de 99% CeO_2 . A Tabela 6 mostra alguns resultados de lixiviação feita com o precipitado de Ce-IV úmido (25 g em cada experimento) e secado a $110-120^\circ\text{C}$.

Tabela 6

**Descontaminação de Lantanídeos no Precipitado de Cério (95% CeO_2)
Por Lixiviação com Ácido Nítrico**

Exp. nº	HNO ₃ (M)	Relação precipitado (g)/HNO ₃ (ml)	% CeO ₂	
			no precipitado lixiviado	redissolvido por lixiviação
		Precipitado úmido		
1	0,25	0,1	98,5	11,9
2	0,50	0,1	99,0	11,6
3	0,75	0,1	99,5	9,9
4	1,00	0,1	99,5	8,6
		Precipitado seco		
5	0,75	0,1	97,6	3,7
6	0,75	0,1	97,9	3,8

Conclusão

A existência de uma indústria de obtenção de terras raras em funcionamento no País, exportando praticamente toda sua produção na forma de "cloretos de terras raras", foi levada em consideração para a realização deste trabalho. A maior ênfase nesta pesquisa foi dada no sentido de se conseguir frações enriquecidas dos elementos mais abundantes na monazita brasileira, iniciando-se com o cério. Este objetivo foi conseguido fazendo-se a separação do cério por precipitação dos hidróxi-carbonatos de Ce-IV por hidrólise da uréia na presença de água oxigenada, a partir dos cloretos de terras raras usados diretamente como fornecidos pela USAM, S. Paulo. Esta técnica permitiu o uso direto dos cloretos das terras raras sem passar por operações de precipitação-dissolução, como é a técnica mais freqüentemente explorada de precipitação dos hidróxidos, secagem ao ar para oxidação do cério e redissolução seletiva das demais terras raras.

O precipitado de cério assim obtido é facilmente filtrável, a técnica permitindo um controle de operação muito simples por meio do controle de temperatura. Cério foi separado em primeiro lugar, com relativa facilidade, por precipitação pela hidrólise da uréia na presença de água oxigenada. A precipitação se mostrou muito eficiente, com retenção total do cério, os filtrados se mostrando isentos de cério quando analisados por meio dos espectros de absorção na região ultra-violeta. A retirada total do cério foi possível com o controle da temperatura de hidrólise da uréia, mostrando a experiência que as melhores condições são 88-90°C durante 4,0 a 4,5 horas. Temperaturas mais elevadas mostraram que a remoção do cério é completa, mas ocorre a precipitação das outras terras raras. A programação experimental mostrou que o melhor intervalo de concentração dos lantanídeos é 35-70 g R_2O_3 /l; para concentrações menores há o inconveniente de grandes volumes e para concentrações maiores, de 100 a 150 g R_2O_3 /l, a precipitação é difícil, dada a alta viscosidade das soluções na presença da uréia, havendo também coprecipitação das outras terras raras com o cério.

Para a remoção completa do cério as relações uréia/ R_2O_3 e H_2O_2 /CeO₂ se mostraram muito importantes e foram devidamente estudadas e otimizadas, levando-se em conta vários fatores, inclusive o econômico. Destes resultados concluiu-se que as melhores condições para a precipitação completa do cério são:

1. solução de cloretos de terras raras: 35 a 70 g R_2O_3 /l; e pH 2,0
2. temperatura de hidrólise: 88-90°C
3. relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 3
4. relação H_2O_2 /CeO₂ (massa/massa): 1,5 a 5,0
5. tempo de hidrólise: 4 horas

Relações uréia/ R_2O_3 maiores que 3 conduzem à coprecipitação de outras terras raras, diminuindo portanto a pureza do cério precipitado. Maior quantidade de água oxigenada é desnecessário, contribuindo para onerar a operação, uma vez que aquele reagente é caro.

A aplicação industrial da precipitação do cério no sistema uréia- H_2O_2 requer estudos adicionais, principalmente levando em consideração o custo da água oxigenada, mas talvez haja uma compensação, uma vez que o cério é removido diretamente dos cloretos de terras raras numa só operação. Esta deve ser comparada com a precipitação do cério com hidróxido de amônio, filtração, secagem ao ar, redissolução seletiva das terras com ácido clorídrico e nova filtração.

Foi iniciado o estudo de separação do cério usando-se ozônio em lugar de água oxigenada, tendo os primeiros experimentos evidenciado que esta técnica poderá vir a ser usada. O precipitado de Ce-IV obtido é bem mais denso que aqueles obtidos com água oxigenada. Por falta de um gerador de ozônio de maior capacidade os experimentos foram interrompidos.

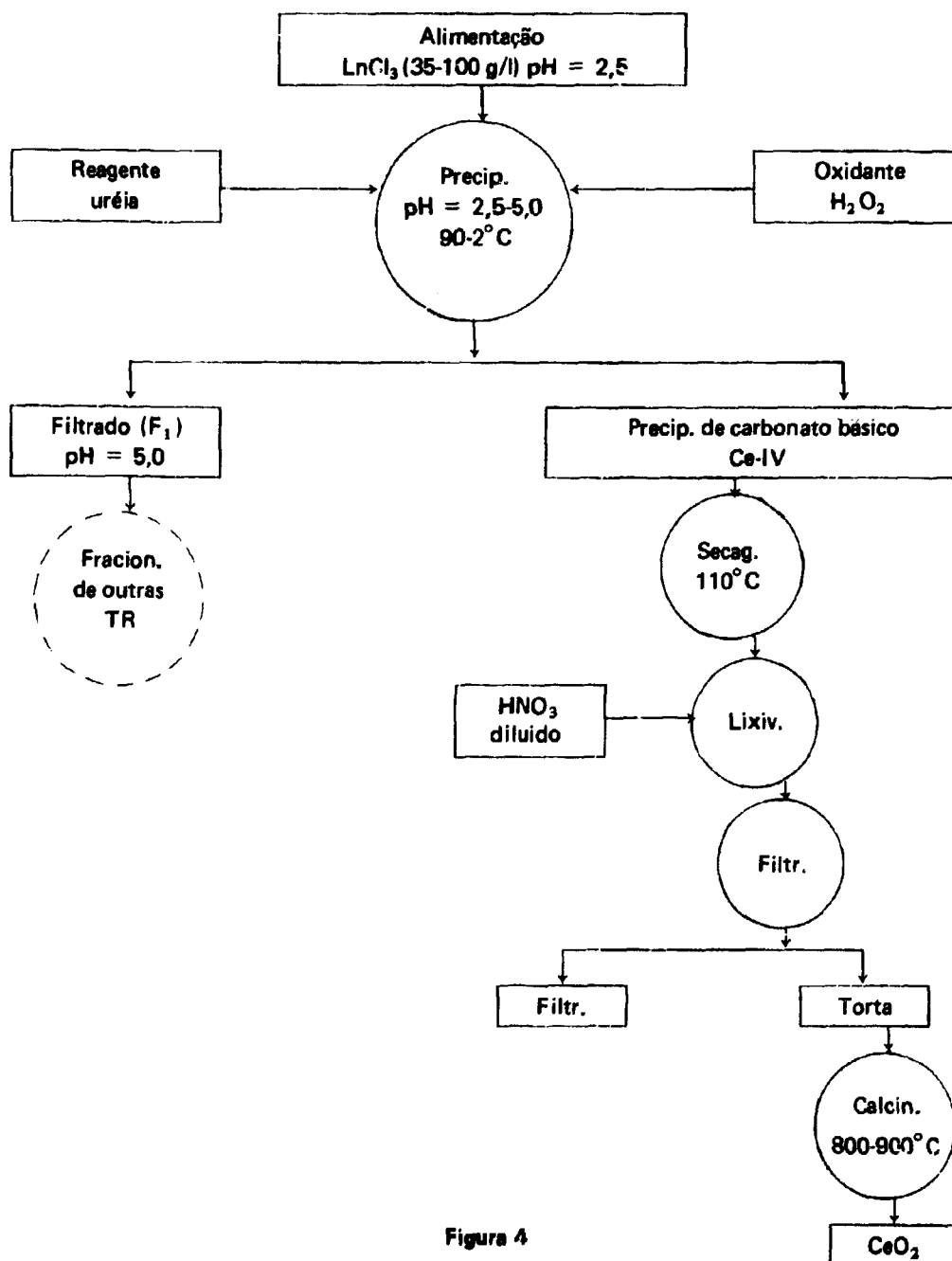


Figura 4
Esquema para a separação do cério

Agradecimentos

Os autores desejam expressar seus agradecimentos:

- à Usina Santo Amaro (USAM), pelo fornecimento do concentrado de "cloretos de terras raras", gentilmente cedido pelo engenheiro Hernani A.L. de Amorim, então Diretor da Administração de Produção da Monazita;
- à Dra. Ludmila Federgrün e seus colaboradores, pelas determinações de cério e outras terras raras;
- ao mestre Antonio Roberto Lordello, pela realização das análises espectroquímicas.

ABSTRACT

The obtainment of ceric oxide (CeO_2) of purity higher than 97% by application of homogeneous precipitation technique is described. The selective separation of cerium was reached by hydrolysis of urea in the presence of hydrogen peroxide, using a rare earths concentrate named "rare earths chlorides", a natural mixture of all lanthanides provenient from the industrialization of monazite.

The best conditions for the preparation of CeO_2 of 94% purity are: 35-70 g $\text{R}_2\text{O}_3/1$ and pH 2,0 hydrolysis temperature: 88-90°C, urea/ R_2O_3 ratio: 4, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ratio: 1,5-5,0 and hydrolysis duration, 4 hours. A leaching procedure of the precipitate with 0,25-0,75M HNO_3 leads to a product of 97-99,5% CeO_2 .

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'obtention d'oxyde cerique (CeO_2) avec une pureté supérieure à 97%. On utilise la technique de précipitation homogène fractionnée. On a fait la séparation sélective de l'urée en présence d'eau oxygéné en provenance des chlorures de terres rares qui contiennent toute les lanthanides de l'industrie de la monazite.

Les meilleures conditions pour obtenir l'oxyde de cerium-IV avec une pureté de environ 94: sont les suivants

- concentration des lanthanides = 35 a 70 g $\text{R}_2\text{O}_3/1$ e pH 2,0
- temperature d'hydrolyse = 88-90°C
- rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ = 1,5 a 5,0
- rapport urée/ R_2O_3 = 4
- temps d'hydrolyse = 4 heures

La lixiviation du précipité avec l'acide nitrique diluée (0,25 a 0,75 M) conduit à un produit qui contiennent 97-99,5% de CeO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREEVA, Z.F., "Redkosemneye Elementy", Akad.Nauk, USSR, Moskow, 76, 1959.
2. BAUER, D.J., "Recovery of Cerium and Lanthanum by Ozonation of Lanthanides Solutions", U.S.Bur.Mines Rept.Invest.(7123), 1968, 9 p. (Eng.).
3. BEARSE, A.E. et al., "Thorium and Rare Earths from Monazite", *Chemical Engineering Progress*, 50, 235-239, 1954.
4. BRILL, K.J., "Mass Extraction and Separation", *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, 1, 30-13, 1964.
5. BRILL, K.J. et al., "Composição de Terras Raras na Monazita", *Publicação IEA-116*, 1965.
6. FOGG, H.C. and HESS, L., "A New Method for the Separation of Yttrium Earths", *J.Amer.Chem.Soc.*, 58, 1751-1753, 1936.

7. GOLINSK, M. and KORPAK, W., "Precipitation of Cerium from Rare Earth Nitrate Solutions by Hydrolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide", *UCRL-TRANS-10512*, 1963.
8. GORDON, L. et al., "*Precipitation from Homogeneous Solutions*", New York, John Wiley and Sons, Inc., 1959, 187 p.
9. GORDON, L. et al., "Fractionation of Lanthanum-Cerium (III) and Lanthanum-Praseodymium Mixtures", *Anal. Chem.*, **23**, 1811-1812, 1951.
10. HAGIWARA, Z., "Separation of Cerium from the Rare Earths", *Technol. Repts*, Tohoku Univ., **17**, 77-82, 1953.
11. HAGIWARA, Z., "Consideration on the Separation of the Rare Earths by Using Hydrolysis of a Buffered Solution", *Technol. Repts*, Tohoku University, **71**, 58-69, 1953.
12. JAQUITH, R.H., "The Rare Earth Elements and Their Compounds. Homogeneous Precipitation Studies of the Yttrium Earths", *Ph.D. Theses*, Michigan State College, 1955.
13. KLEINBERG, J. et al., "Sulfamic Acid in the Separation of the Rare Earths", *Ind. Eng. Chem. Anal. Edition*, **11**, 368, 1939.
14. KOLTHOFF, I.M. and ELVING, P.S., *Treatise on Analytical Chemistry on the Elements*. Interscience Publishers, New York, London, **8**, 1967, p.7.
15. KRUMHOLZ, P. and GOTDENKER, F., "The Extraction of Thorium and Uranium from Monazite", *Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, **8**, 126, 1956.
16. KRUMHOLZ, P. et al., "Brazilian Practice in the Separation of Rare Earths", *2nd. Intern. Conf. Peac. Uses At. Energy*, Geneva, **28**, 184-195, 1958.
17. KRUMHOLZ, P., "Aspecto da Industrialização da Monazita", *Boletim da Associação Brasileira de Metais*, **5** (17), 545-551, 1949.
18. KRUMHOLZ, P., "Separating Cerium from Other Rare Earths", *Brit.* 862.613, August 25, 1958.
19. LABINE, R.A., "Mass Production of Pure Rare Earths", *Chem. Econ. Eng.*, **66**, 104-108, 1959.
20. LAWSON, A. and BALSON, E.W., "The Reaction Between Hydrogen Peroxide and Cerous Hydroxide", *J. Chem. Soc.*, **362**, 1935.
21. LIMA, G.R., "Industria de Terras Raras no Brasil", *XXI Reunião Anual da SBPC*, Porto Alegre, julho de 1969.
22. MOELLER, T., *The Chemistry of the Lanthanides*, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1963, 117 p.
23. MURRELL, L., SALUTSKY, M.L. and QUILL, L.L., "The rare Earth Metals and their Compounds. Carbonates of Lanthanum, Neodymium and Samarium", *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3306-3308, 1950.
24. OIWA, I.T., "High Purity Rare Earths Products", *Chem. Econom. Eng. Review*, Japan, 28-33, July, 1970.
25. QUILL, L.L. and SALUTSKY, M.L., "Separation of Praseodymium from Lanthanum", *Anal. Chem.*, **24**, 1453-1455, 1952.
26. SALEH, I.A., "Separation and Purification of Cerium from Egyptian Monazite Sands", *Zeit. Anorg. Allg. Chemie*, **347**, 205-214, 1966.
27. SELWOOD, P.W., "A Quantitative Study of the Lanthanum-Neodymium Separation", *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4900, 1933.
28. SMITH, G.F. et al., *Ind. Eng. Chem. Anal. Edition*, **12**, 268, 1940.
29. VICKERY, R.C., "The Influence of Basicity Upon the Efficiency of Oxidation. Hydrolysis Procedures for the Separations and Purification of Cerium", *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 67, 333-335, August, 1948.

30. VILLARD, H.H., "Separation by Precipitation from Homogeneous Solutions", *Anal Chem.*, **22**, 1372-1374, 1950.
31. VOGEL, A.I., *Química Analítica Quantitativa*, Londres, Logmans Green and Co., (2^aed.), 1951, 821 p.