

SEPARAÇÃO DE CÉRIO E FRACIONAMENTO DE TERRAS
RARAS A PARTIR DOS CLORETOS MISTOS

Carlos Alberto da Silva Queiroz *

Surrinder Pall Sood *

Alcidio Abrão *

RESUMO

O presente trabalho dá continuidade aos estudos desenvolvidos no IPEN para a separação das terras raras em grupos e individualmente, visando uma comparação das várias alternativas tecnológicas para a instalação de uma unidade piloto.

Os seguintes estudos serão tratados: I) Separação de Cério na solução de cloretos de terras raras por precipitação com peróxido de hidrogênio/ar/hidróxido de amônio diluído; II) Purificação do Cério; III) Fracionamento por troca iônica sem o uso do íon retentor e IV) O controle analítico do processo.

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

O sistema estudado para a precipitação foi otimizado, apresentando uma precipitação quase total do Cério, que foi obtido com pureza de até 95%, podendo ser purificado até 99,5%.

O fracionamento em grupos foi efetuado por troca iônica. Visou-se principalmente o enriquecimento dos lantanídios mais pesados, sem o uso de ion retentor, para simplificar as fases posteriores de separação e recuperação do EDTA, assim como diminuir seu consumo e o tempo gasto na sua recuperação. Conseguiu-se uma boa separação entre os lantanídios leves e pesados, obtendo-se algumas frações de elevada pureza.

Apresenta-se no final uma comparação dos resultados obtidos com dados de estudos anteriores realizados no Centro de Engenharia Química do IPEN.

1. INTRODUÇÃO

O processo alcalino para a abertura química da monazita vem sendo praticado no Brasil desde 1948, em escala industrial.

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 .⁽¹⁾

O fracionamento das terras raras em grupos e individualmente vem sendo estudado por vários autores, por vários métodos: Precipitação Fracionada^(2,3), formação de complexos e precipitação posterior^(3,4), extração com solventes⁽⁵⁾, troca iônica^(6,7,8), associações técnicas de precipitação homogênea e troca iônica^(9,10) e outras.

Krunholz e Cols.⁽³⁾ foram os primeiros pesquisadores a iniciarem estudos para a separação das terras raras no país. As separações foram estudadas por associações da técnica de troca iônica com outros métodos clássicos.

No presente trabalho fez-se o fracionamento dos lantanídeos, após a separação prévia do Cério por precipitação, por troca iônica sem o uso de íon retentor.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. - REAGENTES

- Cloretos 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 " denominado daqui por diante de " cloretos de TR ", produzido pela industrialização da monazita (NUCLEMON) com a seguinte composição média⁽⁹⁾:

TABELA I

Composição média dos lantanídeos nos cloretos de /
terras raras.

ELEMENTO	PERCENTAGEM 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	0,35
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.

2.2. - PROCEDIMENTO

2.2.1- SEPARAÇÃO DO CÉRIO

A separação do Cério é realizada diretamente na solução de " cloretos de TR ". O Cério (III) é oxidado a Cério (IV) pela adição controlada de peróxido de hidrogênio. O Cério (IV) formado hidrolisa e precipita. A acidez liberada na hidrólise é neutralizada fazendo-se passar pela solução um fluxo de amônia.

Usou-se um litro de " cloretos de TR " de 36,25g R_2O_3 /L a pH 6. Elevou-se a temperatura da solução e manteve-se a mesma a 60°C, iniciando-se o gotejamento de peróxido de hidrogênio 30% (130 volumes) na velocidade de 0,17 ml/min. Passou-se através da solução um fluxo de amônia, gerado pela passagem de ar comprimido sob pressão de 48.10^{-3} Kgf/cm² através de 500 mL de solução de hidróxido de amônio. O tempo do experimento foi de 2 horas. O precipitado foi filtrado imediatamente. Foram determinados o teor de Cério e a massa de lantanídeos precipitada.

2.2.2 - PURIFICAÇÃO DO CÉRIO

Os hidróxidos de Cério, recentemente precipitados, com pureza de 90%, foram lixiviados com ácido nítrico e pH 2,5. O teor de Cério foi elevado acima de 95%.

2.2.3 - FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA.

Nos experimentos de fracionamento das terras raras foram usadas duas colunas de vidro de 1000 mm de comprimento e 46 mm de diâmetro, conectadas em série, com capacidade para um litro de resina úmida cada uma. Usou-se resina catiônica forte S-100 BAYER (50 mesh). Tratou-se a resina com ácido acético-acetato de amônio, de pH 3, seguindo-se lavagem com água destilada. Acertou-se para pH 3 o filtrado do Cério, percolando-o a seguir na primeira coluna (ainda desconectada da segunda coluna). Após a carga, lavou-se a resina com água.

2.2.3.1 - ELUIÇÃO DAS TERRAS RARAS

As primeiras frações foram eluídas com solução de EDTA 0,01M, pH 4, tamponado com ácido acético. A concentração do EDTA foi aumentada no decorrer da eluição, mantendo-se a concentração do tampão e o pH.

As últimas frações foram eluídas com EDTA 0,1M, tamponado a pH 8,5.

A velocidade de eluição foi mantida em / 0,4 mL/cm²/minuto, durante todo o experimento.

2.2.3.2.- PROCESSAMENTO DAS FRAÇÕES

Cada fração recolhida foi concentrada por evaporação. O EDTA foi precipitado por acidificação até pH 1 com ácido clorídrico 1:1 e filtrado. O EDTA foi lavado com água destilada, secado em estufa a 100°C e pesado para avaliação da sua recuperação.

2.3. CONTROLE ANALÍTICO

O Cério foi determinado por iodometria.

(12) A massa de terras raras em cada fração foi determinada por gravimetria, por precipitação com ácido oxálico⁽¹³⁾ e subsequente transformação em óxidos.

As frações eluídas, enriquecidas em lantanídeos pesados e ítrio, foram analisadas por espectrografia de emissão óptica.

Neodímio, praseodímio e samário foram determinados por espectrofotometria.⁽¹⁴⁾ Os óxidos / foram dissolvidos em ácido clorídrico concentrado, / as soluções evaporadas até a secura e redissolvidas em água destilada. As leituras foram realizadas usando-se o espectrofotômetro Hitachi Perkin-Elmer modelo 139 e celas de vidro de 10 mm de caminho óptico.

O lantânio foi calculado por diferença. O Európio foi determinado por polarografia convencional.⁽¹⁵⁾ Os óxidos foram dissolvidos em ácido clorídrico concentrado, as soluções evaporadas até próximo

mo a secura e redissolvidas em água destilada. Usou-se cloreto de amônio 0,1M como eletrólito suporte e alaranjado de metila 0,001% como supressor de máximo. O potencial de meia-onda foi de - 0,67IV contra eletrodo de calomelano saturado.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - PRECIPITAÇÃO DO CÉRIO

Uma série de experimentos foi realizada / visando o conhecimento das influências na variação de alguns parâmetros na precipitação do Cério. Os seguintes parâmetros foram estudados :

1. Concentração da solução de hidróxido de amônio.
2. pH inicial da solução de "cloretos de TR".
3. Temperatura.
4. Tempo.
5. Concentração das Terras Raras.

3.1.1. - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO
DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE
AMÔNIO.

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

Os dados na tabela II indicam que o rendimento da precipitação aumenta com o aumento da concentração da amônia, porém, o teor de Cério no precipitado diminui. As concentrações ótimas para a separação do Cério por este método são menores ou igual a 1M. O rendimento da precipitação pode ser aumentado com o tempo e volume de peróxido.

TABELA II

Rendimento da Precipitação e Pureza do CeO_2 em Função da Concentração de Hidróxido de Amônio.

EXP. Nº	NH ₄ OH (M)	PRECIPITADO		FILTRADO
		R ₂ O ₃ %	CeO ₂ %	CeO ₂ %
1	0,5	21,2	93	34,6
2	1,0	37,6	90	21,0
3	2,0	69,0	68	0,0

3.1.2. - INFLUÊNCIA DO pH INICIAL

Os experimentos foram realizados na faixa de pH 2 a 6, medido a cada 15 minutos. Observou-se que para qualquer pH inicial, após a primeira gota de peróxido, o pH 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 III 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, tendo novamente a pH 4,5.

TABELA III

Rendimento da precipitação e pureza do CeO_2 em função do pH.

EXP. Nº	pH INIC.	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	23,8

3.1.3 - INFLUÊNCIA DO TEMPO E VOLUME DE PERÓXIDO ADICIONADO.

Nos experimentos de separação do Cério os tempos foram 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. A tabela IV apresenta os resultados.

Os dados mostram que o rendimento do precipitado aumenta com o tempo e o excesso de peróxido, assim como piora a pureza do Cério. Um excesso de peróxido 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. (16,17)

TABELA IV

Rendimento da precipitação e pureza do CeO_2 em função do tempo e volume de H_2O_2 .

EXP. Nº	TEMPO (h)	VOL. 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	nd
7	5,0	50	66,9	77,5	nd

nd = não determinado

3.1.4. - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Para a separação do Cério, a variação da temperatura foi desde a ambiente até $80^{\circ}C$. O tempo gasto em cada experimento foi de 3,5 horas e o consumo de peróxido de 35 mL.

A Tabela IV mostra que a pureza e o rendimento do Cério aumentam com a temperatura.

TABELA V

Rendimento da precipitação e pureza do CeO_2 em função da temperatura.

EXP. Nº	TEMPO °C	PRECIPITADO		FILTRADO CeO_2 (%)
		R_2O_3 (%)	CeO_2 (%)	
1	amb.	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

3.1.5.- 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

tes concentrações foram estudadas: 36,25, 50,75, / 72,50 e 101,50 g/L. A Tabela VI mostra os resultados.

Os resultados 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 VI

Rendimento da precipitação e pureza do CeO_2 em função da concentração de " cloretos de TR ".

EXP. 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

3.2. - FRACIONAMENTO POR TROCA

IÔNICA

Os resultados do fracionamento por troca / iônica estão na Figura I.

As curvas de eluição mostram um bom fracionamento das terras raras leves e um bom enriquecimento das pesadas.

4 - COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS

E CONCLUSÃO

Nos estudos realizados neste trabalho, sobre a separação do Cério das terras raras, obtiveram-se produtos com pureza de 90%, que foi elevada acima de 95% por lixiviação, a quente, com ácido a pH 2,5. Por dissolução do precipitado em ácido nítrico ou sulfúrico e reprecipitação, obteve-se Cério com pureza de 99,5%. A comparação dos resultados com estudos anteriores⁽⁹⁾ mostrou um menor consumo de reagentes e obtenção do produto mais puro.

Nos trabalhos anteriores fez-se a precipi

tação fracionada⁽¹⁰⁾ para enriquecimento dos vários lantanídios e extração por solventes⁽⁵⁾ para enriquecimento somente dos lantanídios pesados, que foram / separados por troca iônica, usando-se cobre como íon cisalhador. No presente estudo manteve-se a separação prévia do Cério para enriquecimento dos outros / lantanídios. No entanto, eliminou-se a precipitação fracionada em grupos dos elementos restantes. Obtiveram-se resultados semelhantes aos anteriores, porém por processo mais simples e econômico. A recuperação das terras raras e do EDTA foi acima de 95%. Obtiveram-se algumas frações de elevada pureza para Neodímio e Lantânio. O enriquecimento dos elementos pesados foi de um fator de 20 a 50. Essas frações estão sendo concentradas para posterior tratamento, visando a obtenção de terras raras individuais de alta pureza.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de

Energia Nuclear a oportunidade de apresentarem o trabalho no VI Simpósio Anual da Academia de Ciências / do Estado de São Paulo, à usina " NUCLEMON " pelo / fornecimento de cloretos de terras raras e aos doutores Roberto Antonio Lordello e Ludmila Federgrün pelas análises realizadas

ABSTRACT

The continued effort in IPEN to separate rare earths in groups and individually, with an aim to evaluate various technological alternatives for the implantation of a pilot plant is presented.

The following studies were considered:

- I. Separation of Cerium from a solution of rare / earth chlorides by hydrogen peroxides/ compressed air and ammonia.
- II. Purification of Cerium.
- III. Fractionation by ion exchange without the use of retainer ion.
- IV. Analytical control of the process.

The system in consideration for the precipitation of Cerium was optimized giving almost complete precipitation with a purity of up to 95% which can be further purified to 99,5%.

Fractionation in groups was achieved by ion exchange technology with the aim of concentrating heavy lanthanides without the use of retainer ion to simplify later phase separation and recovery of EDTA and also reducing its consumption and the time required.

A good separation between the heavy and the light lanthanides was achieved, resulting in some fractions of high purity.

Finally, comparison of the results obtained earlier in the CEQ/IPEN is presented.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - KRUMMOLZ, P. - Aspecto da Industrialização da Monazita. Bolm. Ass. Bras. Metais, São Paulo, 5(17) : 545-5, 1949.

- (2) - VICKERY, R.C. - J. Chem. Soc., 2508 (1949).
- (3) - KRUMHOLZ, P.; BRILL, K.J.; BANHOEIRAS, J.; /
GOTDENKER, F.; BRILL, S. e LIMA, F.W. -
Second United Nations, International Confere
rence on Peaceful Uses of Atomic Energy;
A/conf. 15/P/2491, Brasil, 40 p. (1958).
- (4) - MARSH, I.K. - J. Chem. Soc., 4804 (1952).
- (5) - BRILL, K.J.; FEDERGRÜN, L. e LOURENÇO, A.S.
Publicação IEA-116 : 29 p. (1965).
- (6) - SPEDDING, F.H.; FULMER, E.I.; BUTLER, T.A.,
GLADROW, E.M.; GOBUSH, M.; PORTER, P.E.;
POWELL, J.E.; WRIGHT, J.M. - The separa-
tion of Rare Earths by Ion Exchange. III.
Pilot Plant Scale Separations. J. Am. /
Chem. Soc., Easton, Pa., 76 : 2545 - 50,
1954.
- (7) - SPEDDING, F.H.; POWELL, J.E.; WHEELWRIGHT, J.
The Separation of Adjacent Rare Earths /
with Ethylene diamine-tetraacetic Acid by
Elution from an Ion-exchange Resin. - J.

- Am. Chem. Soc., Easton Pa 76, 612 - 1954.
- (8) - WHEELWRIGHT, J.E. & SPEDDING, F.H. - A rapid Method for fractionating Crude Rare / Earth Ores into Mixtures Greatly Enriched with Regard to Particular Rare Earths. J. Am. Chem. S. Easton 75, 2529 - 1953.
- (9) - UMEDA, K. & ABRÃO, A. - Obtenção de Óxido de Cério Puro a partir dos Cloretos de Terras Raras. Precipitação Homogênea com / Uréia-Água Oxigenada. Publicação IEA-382 - 1975.
- (10) - UMEDA, K. & ABRÃO, A. - Separação dos elementos lantanídios individuais, por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica. Publicação IEA-395 - 1975.
- (11) - CARVALHO, R. - Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São / Paulo, 85 p. - 1980.

- (12) - VOGEL, A.I. - Química Analítica Cuantitativa
2.ed. London, Longmans & Green, 1951, 812 p.
- (13) - VICKERY, R.C. Analytical Chemistry of the rare
earths. Oxford, Pergamon, 1961, 139 p.
- (14) - STUART, D.C. & KATO, P. - Analysis of Rare /
earth mixtures by a recording spectrophotometer. Analyt. Chem. Easton, Pa., 30:
164-74 - 1958.
- (15) - BRILL, K.; FEDERGRÜN, L. - LPO-5. ORQUIMA S/A
1959.
- (16) - VICKERY, R.C. - Chemistry of the Lanthanons
London, 1953.
- (17) - GOLINSKY, M. & KORPAK, W. - Precipitation of
Cerium from rare earth nitrate solutions
by hydrolysis in the presence of hydrogen
peroxide. Transl. by A.M.A. Mincer.
Livermore, California Univ., Lawrence
Radiation Lab., 1967.
(UCRL-TRANS-10512) - microficha.

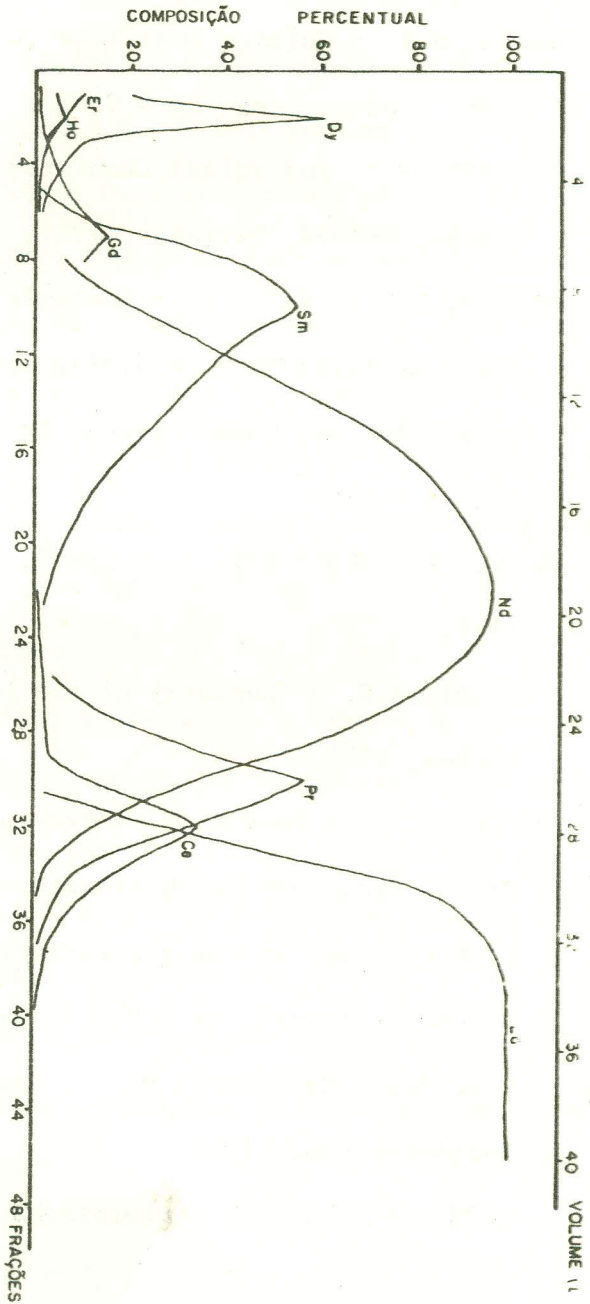


FIGURA 1: ELUIÇÃO DE TERRAS RARAS NA AUSÊNCIA DE IÓN RETENTOR.

VAZÃO: 0,4 ml / cm² / min

ELUENTE EDTA pH 4 — ÁCIDO ACÉTICO