

PRODUÇÃO DE LANTÂNIO DE ALTA PUREZA PARA APLICAÇÃO EM P&D

Mari Estela de Vasconcellos, Carlos A. da S. Queiroz, Soraya M. R. Rocha, José A. Seneda, Walter R. Pedreira,
Jorge E. S. Sarkis, Christina. A. L. G. O. Forbicini e Alcídio Abrão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil
mstela@net.ipen.br

RESUMO

Descreve-se aqui um procedimento simples e econômico para a obtenção de óxido de lantânio de alta pureza para ser usado como padrão espectroquímico a partir de carbonatos mistos de terras raras provenientes da monazita brasileira. A unidade de produção compõe-se de 4 colunas de acrílico de 3 m de altura e 12 cm de diâmetro, conectadas em série, cada uma preenchida com resina catiônica forte, com capacidade para até 5 kg de óxidos de terras raras/batelada. No processo de separação utiliza-se como eluente uma solução de EDTA-amoniacoal em pH 4,0, sem a utilização de qualquer ion retentor. Uma única operação em batelada garante $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$. Deu-se grande ênfase ao controle analítico do processo, usando-se a técnica de espectrometria de massa com plasma induzido para a certificação do grau de pureza do material. Foram obtidos, em média, os seguintes resultados para as outras terras raras, no óxido de lantânio, em $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente: Sc (47,01), Y (0,08), Ce (21,61), Pr (0,96), Nd (12,98), Sm (5,86), Eu (0,46), Gd (96,61), Tb (1,43), Dy (0,39), Ho (0,08), Er (0,43), Tm (0,05), Yb (6,48) e Lu (0,06).

Keywords: lanthanum oxide, spec pure standard, rare earths fractionation, HR-ICP/MS

1. INTRODUÇÃO

No IPEN/CNEN/SP explora-se, há muito, a separação das terras raras (TR), procurando atender com o produto a demanda interna em áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia. Pretende-se dar continuidade aos estudos de exploração das terras raras na área de fracionamento e purificação, com o objetivo de desenvolver óxidos de terras raras de alto grau de pureza para uso como padrões primários, compatíveis com padrões internacionais, dando prosseguimento aos trabalhos anteriores realizados no Instituto, o qual vem sendo pioneiro na exploração deste tema, haja visto ainda não serem achados registros de trabalhos neste campo no país.

O campo de aplicações dos elementos constituintes das terras raras tende a diversificar cada vez mais, e, com isso, as exigências quanto às especificações da matéria-prima, que dependem da finalidade a que se destinam, tendem a aumentar.

Os elementos constituintes das terras raras ocorrem geralmente juntos e se encontram em vários minerais da crosta terrestre. No Brasil, a produção industrial em larga escala baseia-se principalmente da exploração mineral da monazita, encontrada em abundância nas areias monazíticas do litoral. Toda produção brasileira é proveniente da monazita industrializada na INB (Indústrias Nucleares do

Brasil S.A.). No entanto, a produção ainda restringe-se à separação das terras raras totais na forma de cloretos mistos.

Em 1965, Brill e colaboradores [1] publicaram o primeiro trabalho no IPEN tratando da separação individual dos elementos constituintes das terras raras, desenvolvendo um processo de obtenção de ítrio e terras raras pesadas a partir da monazita industrializada pela Orquima S/A. Nesta época, segundo Brill, o Brasil ocupava no mercado mundial das terras raras a posição de um exportador tradicional, em função dos seus grandes depósitos de areia monazítica. A capacidade instalada pela Orquima para o processamento da monazita em São Paulo permitia tratar 3000 toneladas anuais de minério. O consumo interno era pouco desenvolvido e quase a totalidade das terras raras produzidas destinava-se à exportação. Usaram uma associação das técnicas de extração por solventes e troca iônica. Por extração por solventes, via ácido Di-(2 etil-hexil)fosfórico, separaram as terras raras em dois grupos, leves (La, Ce, Pr, Nd e Sm) e pesadas ou terras raras ítricas (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm e Lu), extraindo dos cloretos mistos de terras raras, de 6 a 8% de terras raras ítricas, conseguindo uma completa separação do ítrio. O método de separação pela técnica de extração por solventes foi estudado em uma bateria de misturadores-decantadores de vidro, em pseudo- contra-corrente. As terras raras

contidas no solvente foram transferidas para a fase aquosa e transformadas em cloretos. Esta fração pesada, em seguida, foi levada a um sistema de colunas de troca iônica, formado por duas colunas conectadas em série, cada uma com 3 cm de diâmetro e 92 cm de altura. As colunas foram preenchidas por resina catiônica forte, Dowex 50, 100-200 mesh. Na primeira coluna a resina foi usada na forma NH_4^+ . Todo o leito de resina na segunda coluna foi transformado para a forma Cu^{2+} . Este artifício de adição de um íon retentor no processo de separação das terras raras por troca iônica foi introduzido por Spedding [2] para melhorar a separação individual, com ácido etilenodiamintetraacético (EDTA) como eluente. Ainda hoje, em países que se utilizam da técnica de troca iônica na separação de terras raras, o íon retentor é usado visando favorecer e melhorar a formação das bandas dos diversos íons a separar. No trabalho de Brill, as terras raras foram eluídas com solução amoniacal de EDTA na concentração de 10 g L^{-1} e pH 8,45.

Neste primeiro trabalho realizado no IPEN nota-se já a tendência da associação de técnicas com o objetivo de melhorar o rendimento na separação, haja visto que o baixo teor dos elementos pesados na monazita dificulta ou até inviabiliza a separação destes elementos, tornando-se necessário etapas de enriquecimento. No trabalho de Brill, a técnica de extração por solventes foi usada como solução para o enriquecimento das terras raras pesadas. Na segunda etapa do trabalho, usando-se a técnica de troca iônica, foi conseguida a separação de Y_2O_3 com pureza da ordem de 98%, Gd_2O_3 93%, Sm_2O_3 96% e Eu_2O_3 6%.

Poucas terras raras mudam facilmente de número de oxidação, adquirindo propriedades diferentes. A exploração deste fato permite algumas separações de grande utilidade. O cério (III) é facilmente oxidado a cério (IV), tornando-se mais facilmente hidrolisável que as outras terras raras, podendo ser então separado por precipitação seletiva. Em 1975, Umeda e Abrão [3] estudaram, em escala de laboratório, a separação do cério a partir dos cloretos mistos de terras raras por oxidação do cério (III) a cério (IV) com H_2O_2 e usando uréia à temperatura de 90°C para favorecer a hidrólise do cério (IV). Nesta temperatura, a molécula de uréia se quebra gerando NH_3 e CO_2 . O rendimento da precipitação do cério neste estudo alcançou 95%, com a pureza atingindo 90% em CeO_2 . Os autores encontraram que em temperaturas superiores a 90°C a remoção do cério é completa, mas a coprecipitação de outras terras raras cresce com a temperatura. Na sequência de estudos, agora a partir do filtrado do cério, enriquecido da ordem de 2 vezes com a precipitação do cério, Umeda e Abrão [4] prosseguiram na separação das demais terras raras, associando as técnicas de precipitação fracionada no sistema TR/uréia e troca iônica. No sistema TR/uréia conseguiram obter concentrados enriquecidos em lantânio, praseodímio, neodímio e samário. Em seguida, estes concentrados foram tratados por troca iônica em um sistema composto por duas colunas em série, com 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro, com resina Dowex 50W X-8 (50 mesh). Também na primeira coluna usou-se a forma NH_4^+ e na segunda coluna a forma Cu^{2+} . A eluição das terras raras foi realizada com solução amoniacal de EDTA, pH 8,5. No

trabalho estafante de recuperação do cobre e do EDTA na primeira grande fração composta pelo complexo Cu-EDTA usou-se o processo de recuperação de cobre com tiouréia, estudado por Abrão [5].

Em 1982, Queiroz, Sood e Abrão [6] descreveram um método para a separação de cério a partir dos cloretos mistos de terras raras no sistema $\text{NH}_4\text{OH}/\text{AR}/\text{H}_2\text{O}_2$. Uma série de experimentos foi realizada, visando o conhecimento das influências na variação de alguns parâmetros na precipitação do cério; os seguintes estudos foram discutidos: 1- Concentração da solução de hidróxido de amônio, 2- pH da solução de cloretos de TR, 3- Temperatura, 4- Tempo e 5- Concentração da solução de terras raras.

A partir do filtrado empobrecido em cério e enriquecido de um fator 2 nas demais terras raras, explorou-se, também, a técnica de troca iônica. Neste caso, no entanto, procurou-se encontrar as condições de separação sem o artifício do íon retentor em duas colunas de 100 cm de altura por 5 cm de diâmetro conectadas em série, preenchidas com resina tipo Bayer S-100 (50-100 mesh) na forma NH_4^+ . Na eluição usou-se o sal de amônio do ácido etilenodiaminotetraacético, pH 3,5-4,5, como eluente [6-8].

Queiroz e Abrão [7], em 1984, explorando a técnica de troca iônica na ausência de íon retentor, descreveram condições ótimas de eluição do neodímio e do lantânio, que no trabalho anterior [6], haviam mostrado grande possibilidade de serem obtidos com pureza elevada por esta técnica. No trabalho, a altura da coluna de troca iônica foi aumentada para 3 metros. O sistema consistiu em 3 colunas de 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro conectadas em série. A recuperação do neodímio e lantânio foi acima de 90% e a pureza, para os dois óxidos alcançou 99%. Usou-se como eluente uma solução de ácido etilenodiaminotetraacético na faixa de pH 3,5 - 4,0 e concentração $0,003$ a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Queiroz e Abrão [8] descreveram a obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica na ausência de íon retentor. Usou-se também um sistema composto por 3 colunas de 100 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro conectadas em série, contendo resina Bayer SI00 (50-100 mesh) na forma NH_4^+ e fez-se a eluição com solução de EDTA em pH 3,5. Conseguiu-se a separação destes elementos com rendimento superior a 60% para o Sm_2O_3 e 80% para o Gd_2O_3 . Obtiveram-se os óxidos com pureza igual ou superior a 95%, em uma só operação de coluna.

Em 1989, Queiroz e Abrão [9] publicaram um resumo onde são analisados alguns aspectos do controle analítico das terras raras, apresentando uma revisão sucinta dos principais métodos de controle aplicados aos estudos de fracionamento, no IPEN-CNEN/SP, para a obtenção de óxidos de terras raras de alta pureza, visando o desenvolvimento de uma tecnologia própria. O controle analítico desenvolvido serviu como apoio importante para dar continuidade ao fracionamento das terras raras.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais

-Hidróxido de amônio PA
 -Ácido clorídrico PA
 -Ácido nítrico PA
 -Ácido oxálico PA
 -Ácido etilenodiaminotetraacético PA
 -Sal de amônio do EDTA: Preparou-se uma solução estoque de concentração 300 g L^{-1} em EDTA, dissolvendo-se o ácido com hidróxido de amônio.
 -Resina catiônica S-100 Bayer, 50-100mesh usada na forma amônio.

-Concentrado de terras raras: Usou-se uma fração empobrecida em cério (Carbonato de terras raras- Low Cerium Carbonate – LCC), proveniente da industrialização da monazita, adquirida da antiga NUCLEMON, São Paulo, apresentando a composição mostrada na TABELA 1.

TABELA 1. Composição média do carbonato de terras raras (LCC).

Elemento	Óxido (%)
La	42-47
Ce	3-7
Pr	5-6
Nd	30-34
Sm	4-5
Gd	2-4
Y	1-3

Procedimento

Tratamento da fração do carbonato de terras raras. Dissolveu-se o carbonato de terras raras em HCl 1/1, adicionando-se controladamente, em pequenas porções o carbonato ao ácido, sob agitação constante. Terminada a dissolução, filtrou-se para a separação de algum insolúvel e determinou-se a concentração total das terras raras por gravimetria (6,9).

Preparação da solução carga. A partir da solução concentrada, preparou-se a solução carga de cloreto de terras raras 10 g L^{-1} TR_2O_3 , que foi percolada em um sistema de troca iônica com capacidade de até 10 kg de TR_2O_3 .

O diagrama de blocos da Figura 1 mostra as principais fases do processo de obtenção de lantânio de alta pureza.

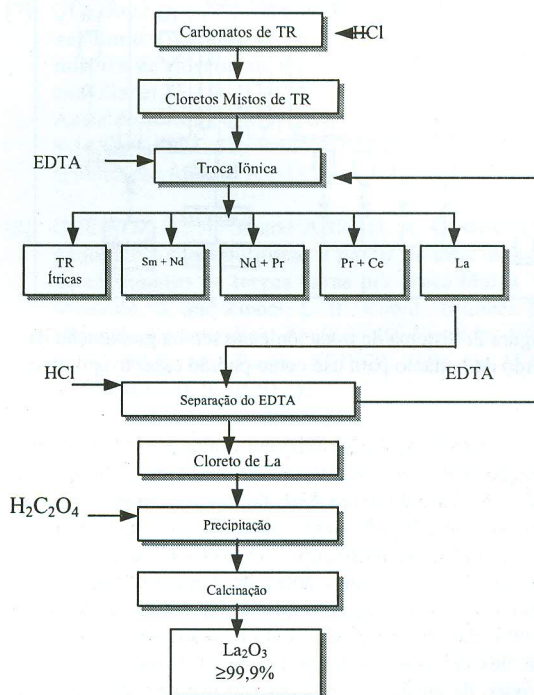


Figura 1. Principais fases do processo de obtenção de lantânio de alta pureza para uso em P & D.

Unidade de obtenção do $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$. Usou-se um conjunto de 4 colunas de acrílico em série. Cada coluna media 300 cm de altura x 12cm de diâmetro, com leito de resina catiônica forte, S-100 (Bayer), 50-100 mesh. Procedeu-se a eluição por complexação das terras raras com EDTA $0,01\text{ mol L}^{-1}$, em solução pH 4,0 tamponada. Apresenta-se na Figura 2 o esquema da unidade de obtenção do lantânio padrão por troca iônica, campanha 5 kg de TR_2O_3 (provenientes do carbonato de terras raras).

Controle Analítico. Durante os experimentos de fracionamento por cromatografia nas colunas de resina catiônica, separou-se o EDTA de cada fração recolhida, por cristalização do ácido livre (EDTA), acidificando-se o eluído com ácido clorídrico até pH 1. Separou-se o EDTA por filtração. Aliquotas dos filtrados foram transformadas sequencialmente em oxalatos e óxidos. Controlou-se assim o balanço de massa.

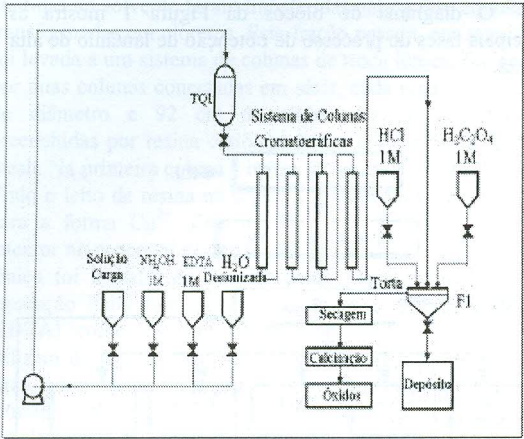


Figura 2. Sistema de troca iônica usado na preparação de óxido de lantânio para uso como padrão espectroquímico.

Quando os óxidos atingem a alta pureza, a simples inspeção visual do óxido consiste em uma indicação de pureza. No caso do óxido de lantânio, que é branco, quando puro, se impurificado com cério, provável contaminante neste trabalho de purificação por troca iônica, por ser o cério o elemento eluído antes do lantânio, adquire um colorido levemente amarelo quando sua pureza está abaixo de 99%. Para o acompanhamento da distribuição das terras raras nos vários precipitados, incluindo o concentrado puro de óxido de lantânio, fez-se extenso uso da técnica de ICP usando-se métodos já padronizados no IPEN [10].

Pedreira Filho e colaboradores [11,12] realizaram estudos de otimização das condições analíticas para determinar impurezas, constituídas dos elementos das terras raras, com o objetivo de analisar os óxidos de alta pureza aqui produzidos e os comparou aos óxidos padrões internacionais, tipo "Johnson Matthey", há muito conhecidos no mercado, mostrando por ICP-MS que são similares.

III. RESULTADOS

Foram produzidos concentrados de ítrio, samário, neodímio, praseodímio, cério e lantânio. Foi produzido $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$, com rendimento superior a 70%, em relação ao óxido de lantânio presente inicialmente no carbonato misto de partida. Os outros concentrados estão em fase de controle analítico e devem ser usados como insumo na preparação de novos padrões espectroquímicos, em escala de quilograma.

Na TABELA 2 apresenta-se o controle de impurezas, realizado por ICP-MS, em mistura de frações da eluição do lantânio com solução de EDTA amoniacal, pH 4,0, tamponada. Na TABELA 3 mostram-se os valores do controle de impurezas do óxido de lantânio proveniente do padrão de referência Johnson Matthey Chemical (JMC), realizado pelo mesmo método e técnica.

TABELA 2. Impurezas de terras raras em frações de lantânio. Análises por HR ICP-MS. Sistema: 4 colunas Cromatográficas [12 cm de diâmetro x 300 cm de altura], em série. Carga: Cloretos Mistos de Terras Raras $10 \text{ g L}^{-1} \text{ TR}_2\text{O}_3$. Eluente: EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0.

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ρ^a
Sc	47.01	2.60
Y	0.08	2.12
Ce	21.61	3.73
Pr	0.96	1.62
Nd	12.98	1.34
Sm	5.86	1.59
Eu	0.46	1.72
Gd	96.61	1.35
Tb	1.43	3.09
Dy	0.39	2.35
Ho	0.08	3.06
Er	0.43	3.14
Tm	0.05	2.81
Yb	6.48	1.39
Lu	0.06	1.98

ρ^a = Desvio padrão relativo (n=5)

TABELA 3. Valores e impurezas de terras raras em ($\mu\text{g g}^{-1}$) para o padrão de óxido de lantânio proveniente da Johnson Matthey (JMC), obtido por HR ICP/MS.

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ρ^a
Sc	27.94	3.10
Y	0.01	2.15
Ce	20.63	3.11
Pr	0.89	4.15
Nd	5.37	2.35
Sm	5.06	3.49
Eu	0.09	4.10
Gd	108	2.28
Tb	0.01	3.55
Dy	15.01	2.69
Ho	6.17	3.32
Er	0.80	2.37
Tm	0.05	2.86
Yb	23.03	2.94
Lu	0.01	3.78

ρ^a = Desvio padrão relativo (n=5)

IV. COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

Comprovou-se que é perfeitamente factível a purificação de lantânio pela cromatografia de troca iônica sem o uso de íon retentor (p.ex. Cu^{2+}).

A simplificação do procedimento que dispensa o uso do íon cisalhador, aliada ao emprego de resinas comumente usadas para o tratamento de água (resina catiônica tipo forte) é muito significativa, tornando mais fácil a purificação do lantânio com relevante diminuição de custos.

O material obtido já está sendo utilizado, em lugar do padrão importado, em pesquisa e desenvolvimento, principalmente em trabalhos de dissertações e teses.

Antes da eluição do lantânio, outros concentrados de terras raras foram separados, como terras raras ítricas, óxido de samário, óxido de neodímio, óxido de praseodímio e óxido de cério.

Pretende-se dar continuidade ao trabalho, no sentido da otimização do processo e controle analítico, que faz parte de projeto FAPESP em andamento.

AGRADECIMENTOS

Ao Técnico Químico Divino M. Medeiros pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho. À FAPESP pelo apoio financeiro no projeto 99/04929-5.

REFERÊNCIAS

- [1] BRILL, J. K.; FEDERGRÜN, L. and 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).
- [2] SPEDDING, F. H., POWELL, J. E. and WHEEWRIGHT, J. **The separation of adjacent rare earths with elution from an ion-exchange resin.** J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 612-613.
- [3] UMEDA, K. and 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] UMEDA, K. and ABRÃO, A. **Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação fracionada com uréia e troca iônica.** São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975 (IEA-Pub-315).
- [5] ABRÃO, A.. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975 (IEA-Pub-311).
- [6] QUEIROZ, C. A. S. and ABRÃO, A. **Separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos.** In: Vicentini, G. and Zinner, L. B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do 6^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1982, p. 200-24. (Publicação ACIESP N^o 36-1).
- [7] QUEIROZ, C. A. S. and ABRÃO, A. **Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras.** In: Vicentini, G. and Zinner, L. B., Coord. Química de terras raras: Anais do 8^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 Out., 1993. São Paulo, ACIESP, 1984, p. 57-75. (Publicação ACIESP 44-1).
- [8] QUEIROZ, C. A. S. and ABRÃO, A. **Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica.** In: Vicentini, G. and Zinner, L. B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos: Anais do 10^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1986, p. 33-45. (Publicação ACIESP 50-1).
- [9] QUEIROZ, C. A. S. and ABRÃO, A. **Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras.** In: Vicentini, G. and Zinner, L. B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos: Anais do XIV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1990, p. 157-89 (Publicação ACIESP N^o 68-1).
- [10] REINO, L.C.P.E. LORDELLO, A. R. **Determinação de elementos lantanídicos em óxidos puros de lantânio, de samário e de gadolínio por espectrometria de emissão com plasma.** São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1975 (IPEN-Pub-317).
- [11] PEDREIRA FILHO, W. R., SARKIS J. E. S., RODRIGUES, C., TOMIYOSHI, I. A., QUEIROZ, C. A. S. and ABRÃO, A.. **Determination of trace amounts of rare earth elements in highly pure praseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography.** Journal of Alloys and Compounds 323-324 (2001) 49-52.
- [12] PEDREIRA FILHO, W. R., SARKIS J. E. S., RODRIGUES, C., TOMIYOSHI, I. A., QUEIROZ, C.A. S. and ABRÃO, A. **Determination of rare earth impurities in lanthanum oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry-high efficiency liquid chromatography (HPLC/HR-ICP/MS)** Journal of Alloys and Compounds. A ser publicado (2002).

ABSTRACT

In this work the focus is a simple and economical procedure for the separation and purification of lanthanum oxide. Starting with a low cerium rare earth carbonate the final product is a lanthanum oxide of spectrochemical grade for use as standard. An ion exchange installation comprising four acrylic columns of 300 cm high and 12 cm i.d. was used.

The technique uses a strong cationic ion exchange resin without barrier ion. The loaded resin is eluted with EDTA ammonium salt at pH 4.0. In an unique cycle La_2O_3 greater than 99.9 % purity is achieved. The total capacity of the installation is ten kilogram rare earth oxides.

Great emphasis was given to the analytical control. The highly pure lanthanum oxide was analyzed by the HPLC-ICP/MS technique. A typical high purity lanthanum oxide has as rare earth contaminants, in $\mu\text{g/g}$: Sc (47,01), Y (0,08), Ce (21,61), Pr (0,96), Nd (12,98), Sm (5,86), Eu (0,46), Gd (96,61), Tb (1,43), Dy (0,39), Ho (0,08), Er (0,43), Tm (0,05), Yb (6,48) e Lu (0,06).