

"MATÉRIAS-PRIMAS PARA CERÂMICA AVANÇADA: PROCESSOS DE
SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS"

"RAW MATERIALS FOR ADVANCED CERAMICS: RARE EARTHS
SEPARATION PROCESSES"

DOLORES RIBEIRO RICCI *

JÚLIA SATIE MORITA NOBRE *

JOSÉ OCTAVIO ARMANI PASCHOAL *

* INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN-CNEN/SP
CAIXA POSTAL 11049
05508 - SÃO PAULO - BRASIL

ABSTRACT

The importance of obtaining purified rare earths oxides is related, mainly to the increasing use of these compounds as raw materials for advanced ceramics.

Processes of rare earths separation and purification are almost always based on the solvent extraction, fractional precipitation and ion exchange chromatography techniques, whose association depends on the initial concentrate and on the desired purity.

This paper describes some steps of fractionation of didymium carbonate by using the solvent extraction and fractional precipitation techniques. The experimental conditions presented here have enabled the production of lanthanum, neodymium - praseodymium, samarium - gadolinium and yttrium concentrates, which constitute the intermediate fractions of the overall process to obtain high purity rare earths.

I. INTRODUÇÃO

O grupo das terras raras, o qual compreende os elementos lantanídeos (nº atômico 57 a 71) e o ítrio (nº atômico 39), tem se destacado como uma importante classe de insumos para a área de cerâmica avançada, principalmente para fabricação de zircônia estabilizada e capacitores a base de titanato de bário [1]. Este crescente interesse neste setor, representado pela alta taxa de crescimento anual (15%), possivelmente conduziu a uma modificação no mercado mundial de óxidos de terras raras, cuja situação atual é a seguinte: - fabricação de catalisadores (43%), metalurgia (22%), vidro e cerâmica tradicional (31%) e fosforescentes, magnetos e cerâmica avançada (4%). O consumo anual nesses segmentos é de aproximadamente 30.000 t [2].

O emprego das terras raras no setor de novos materiais também tem sido motivado pela disponibilidade desses elementos na crosta terrestre, principalmente na forma dos minérios bastnaesita, monazita e xenotima, cuja composição típica pode ser observada na figura 1 [3]. Segundo dados publicados no Mineral Facts and Problems de 1985 [4], estas reservas são da ordem de 50 milhões de toneladas (em R_2O_3), sendo que a China representa 80% desse potencial, seguida pelos Estados Unidos e Índia. As reservas brasileiras compreendem cerca de 1% desse total [5].

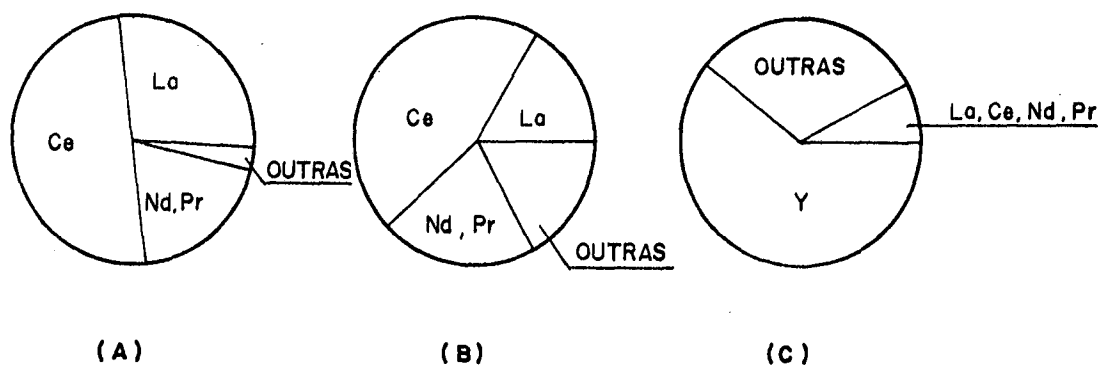


FIGURA 1 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS MINÉRIOS DE TERRAS RARAS

A) Bastnaesita, B) Monazita, C) Xenotima

O Brasil ocupa, há muitos anos, a posição de um tradicional produtor de concentrados de terras raras, que são consumidos internamente para produção de catalisadores e mischmetal, ou são exportados. Entretanto, a recente preocupação com o crescimento do setor de novos materiais no país tem incentivado o desenvolvimento de processos de separação e purificação de terras raras, os quais, devido à sua complexidade, são dominados por poucos países, destacando-se entre eles, os Estados Unidos e a França [6].

O IPEN vem se dedicando a este segmento de pesquisa há mais de 20 anos, em especial na área de separação de terras raras por precipitação fracionada e purificação pela técnica de troca iônica. Neste contexto, foram desenvolvidos, em escala de laboratório, os seguintes processos:-

- separação de cério pela técnica de precipitação homogênea, em presença de água oxigenada, com ureia ou gás amônia [7,8];
- obtenção de óxidos purificados de neodímio, praseodímio, lantânio, samário e gadolínio por troca iônica [9,10,11].

Uma revisão detalhada destes processos, assim como das técnicas utilizadas para caracterização química das terras raras foi apresentada por ABRÃO [12].

Atualmente, o programa de obtenção de óxidos de terras raras do IPEN também engloba o fracionamento por extração com solventes, técnica esta adotada nas principais plantas industriais. Assim, através da associação das três técnicas acima mencionadas (extração com solventes, precipitação fracionada e troca iônica), tem sido estudada a obtenção, em escala de laboratório, dos óxidos de interesse para as pesquisas de cerâmicas avançadas, ímãs permanentes, lasers, supercondutores e venenos queimáveis, também em desenvolvimento no IPEN.

Conforme pode ser observado no fluxograma da figura 2, a linha adotada consiste na obtenção de frações enriquecidas em certos elementos, através de etapas de extração com solventes e precipitação fracionada. A técnica de troca iônica tem sido utilizada na etapa final para obtenção de óxidos de alta pureza. Neste trabalho, como será descrito a seguir, são detalhadas as etapas que visam a obtenção de frações intermediárias de lantânio, neodímio-praseodímio, samário-gadolínio e ítrio, pelas técnicas de extração com solventes e precipitação fracionada, utilizando-se como material de partida o carbonato de didímio.

II. FRACIONAMENTO DO CARBONATO DE DIDÍMIO

O carbonato de didímio é um dos concentrados de terras raras obtidos a partir do processamento da monazita pela firma NUCLEMON, cujo teor de cério é reduzido por precipitação fracionada.

O procedimento adotado para o fracionamento desse material compreende várias etapas. Inicialmente, o concentrado é submetido a uma dissolução em meio clorídrico de forma a se obter uma solução de cloretos de terras raras, cuja composição é descrita na segunda coluna da tabela I. Utilizando-se, como agente extrator, o ácido di-2-etil-hexil fosfônico (PC 88A), a separação é realizada em etapas sucessivas de extração, obtendo-se concentrados de leves (lantânio, neodímio e praseodímio), médias (samário, gadolínio) e pesadas (ítrio, disprósio e térbio). O lantânio é separado posteriormente do concentrado de leves por precipitação fracionada.

As etapas de extração são conduzidas num sistema contínuo de misturadores-decantadores, no qual são realizadas três operações em série:-

- a) extração propriamente dita (contactação de agente extrator com a solução de cloretos de terras raras);
- b) reextração seletiva ou lavagem (remoção de um ou mais elementos da fase orgânica realizada por contactação com diferentes soluções aquosas);
- c) reextração total (remoção dos demais elementos da fase orgânica).

A fase orgânica isenta de terras raras é então reciclada ao sistema.

A escolha das condições de cada uma dessas operações é realizada pela interpretação dos resultados obtidos em batelada, ou seja, uma única contactação da fase orgânica (FO) com a fase aquosa (FA). Nesses testes são variados parâmetros como: meio, concentração de óxidos totais (R_2O_3) e pH da solução de cloretos de terras raras, tipo e concentração da solução de reextração, relação volumétrica FO/FA em cada uma das etapas e tempo de contactação. O número de estágios é definido através de testes em contracorrente descontinua, onde se determina o perfil de concentração de cada uma das terras raras em função do número de estágios. Cabe ressaltar que as análises quími-

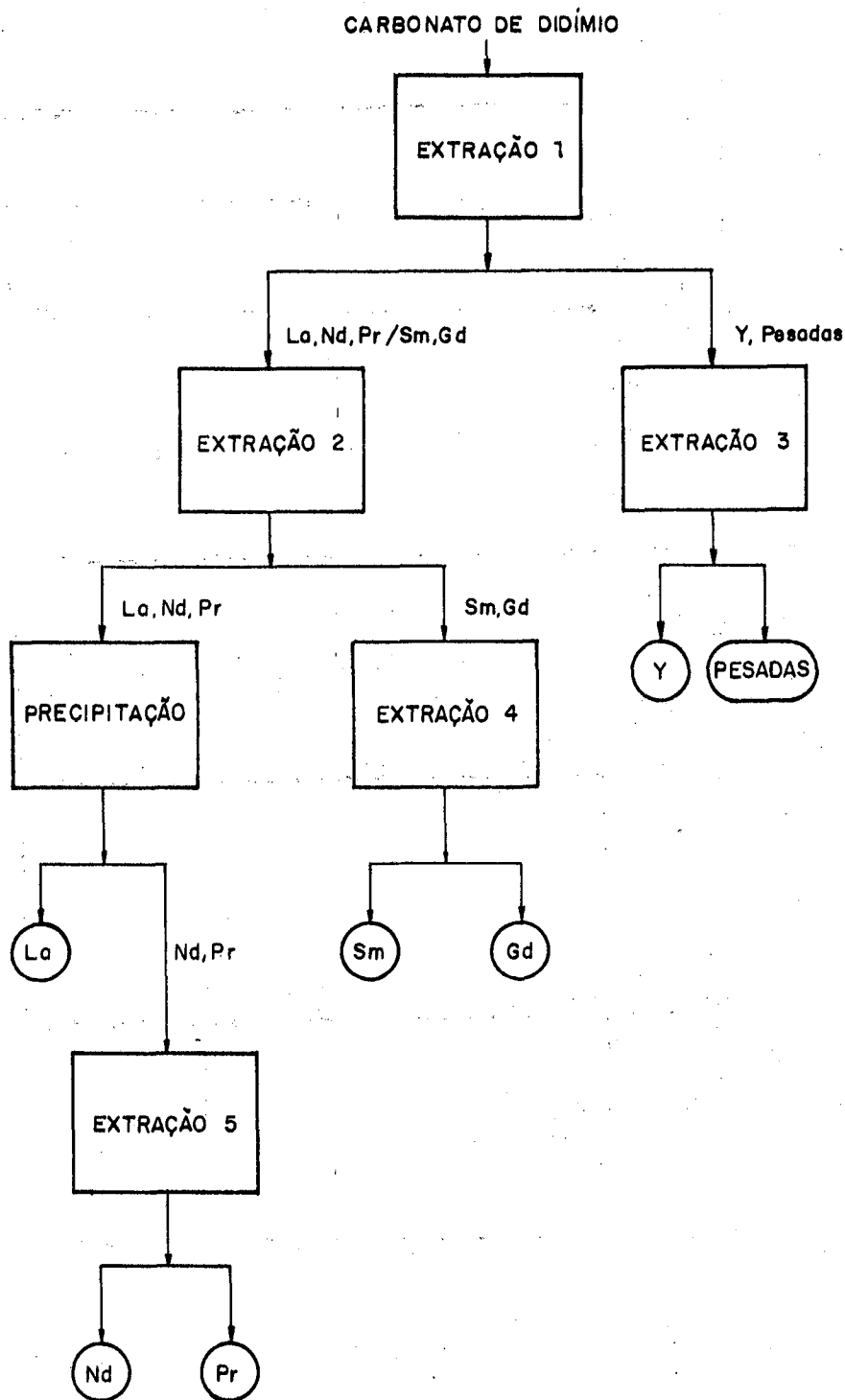


FIGURA 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA ROTA ADOTADA PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDOS PUROS DE TERRAS RARAS, UTILIZANDO-SE AS TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES E PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

TABELA I

COMPOSIÇÃO DOS CONCENTRADOS GERADOS NAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO 1 E 2 E PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO DOS CONCENTRADOS (%)						
	CONCENTRADO INICIAL	EXTRAÇÃO 1		EXTRAÇÃO 2		PRECIPITAÇÃO 1	
		FASE AQUOSA DA EXTRAÇÃO	FASE AQUOSA DA REEXTRAÇÃO	FASE AQUOSA DA EXTRAÇÃO	FASE AQUOSA DA REEXTRAÇÃO	PRECIPITADO	FILTRADO
La	42,9	43,2	-	50,0	-	25,0	89,7
Pr	10,8	11,8	-	12,4	-	17,6	7,5
Nd	33,1	36,1	-	36,2	9,9	55,4	2,8
Sm	5,3	5,7	-	0,5	54,8	0,9	-
Gd	3,0	2,3	19,7	0,2	29,3	0,2	-
Y	2,7	0,1	53,3	0,1	0,2	-	-
Outras TR	2,2	0,8	27,0	0,6	5,8	0,9	-

cas são realizadas por duas técnicas: gravimetria, para determinação do teor de óxidos totais de terras raras, e espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP), para análise das terras individuais.

Como exemplo, as figuras 3 e 4 apresentam alguns dos resultados obtidos nos testes em batelada [13].

Observa-se nas curvas de porcentagem de extração em função do pH da fase aquosa de alimentação (figura 3) que a porcentagem de extração aumenta com o número atômico das terras raras, isto é, as terras médias e pesadas são extraídas preferencialmente e as leves tendem a permanecer na fase aquosa. Esta tendência aumenta com o aumento do pH da solução de alimentação.

A figura 4 indica que a reextração dos elementos de terras raras pode ser realizada seletivamente utilizando-se ácido clorídrico. Em valores de concentração entre 0,5 e 1,0 N pode-se reextrair as terras leves e médias, enquanto que o ítrio só é totalmente reextraído em concentrações superiores a 4,0 N.

Baseando-se nos resultados em descontínuo, foram definidas algumas condições de operação para as etapas de extração, as quais foram testadas e otimizadas em sistema contínuo. No caso das etapas de "Extração 1" e "Extração 2" foram estabelecidas as seguintes condições:-

- EXTRAÇÃO 1 -

$\text{pH}_{\text{FA}} = -0,2$; $[\text{R}_2\text{O}_3] = 100 \text{ g/l}$; $[\text{PC 88A}] = 1 \text{ M}$;

$[\text{HCl}]_{\text{lavagem}} = 1 \text{ M}$; $[\text{HCl}]_{\text{reextração}} = 5,5 \text{ M}$;

nº de estágios = 12 (4 de extração, 4 de lavagem e 4 de reextração);
 $(\text{FO/FA})_v = 4$

- EXTRAÇÃO 2 -

$\text{pH}_{\text{FA}} = 1,4$; $[\text{R}_2\text{O}_3] = 50 \text{ g/l}$; $[\text{PC 88A}] = 1 \text{ M}$;

$[\text{HCl}]_{\text{lavagem}} = 0,4 \text{ M}$; $[\text{HCl}]_{\text{reextração}} = 5,5 \text{ M}$;

nº de estágios = 12 (4 de extração, 4 de lavagem e 4 de reextração).

$(\text{FO/FA})_v = 4$

Para separação do lantânio do concentrado de terras raras leves, obtido na etapa de "Extração 2", foi utilizada a técnica de precipitação fracionada com gás amônia. Esta técnica, a qual baseia-se na diferença de solubilidades dos hidróxidos de terras raras em função do número atômico, permite que, com o aumento progressivo do pH, os elementos de maior número atômico precipitem e o lantânio permaneça no filtrado. A figura 5 mostra este comportamento para uma solução de cloretos de terras raras, onde destacá-se os resultados obtidos para valores de pH superiores a 7,5 [13].

A composição dos concentrados, obtidos a partir do carbonato de dióxido pela associação das duas técnicas acima descritas, pode ser observada na tabela I. Ressaltamos os concentrados de lantânio (90%), samário (55%)-gadolínio (29%), neodímio (55%)-praseodímio (18%) e ítrio (53%), os quais serão submetidos a fracionamentos posteriores para obtenção de óxidos purificados.

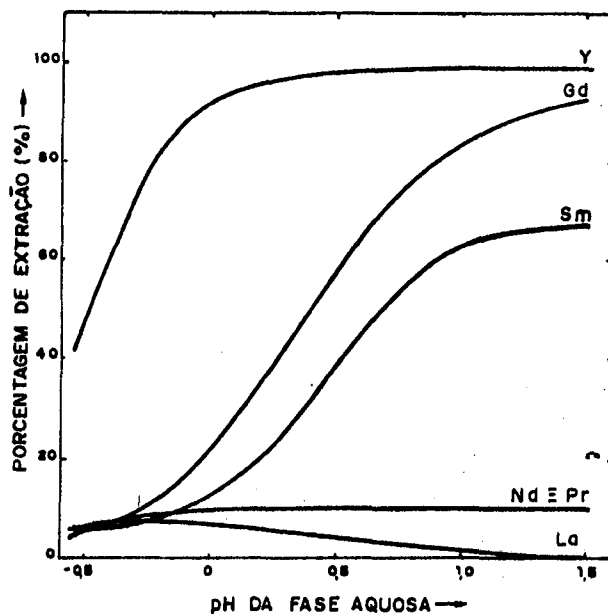


FIGURA 3 - CURVAS DE PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO

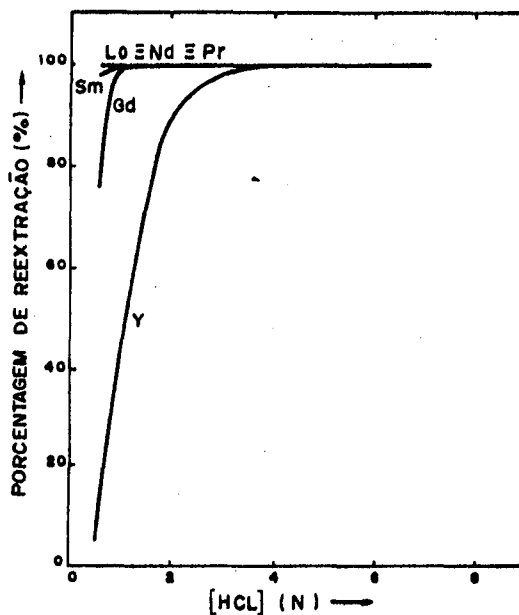


FIGURA 4 - CURVAS DE PORCENTAGEM DE REEXTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

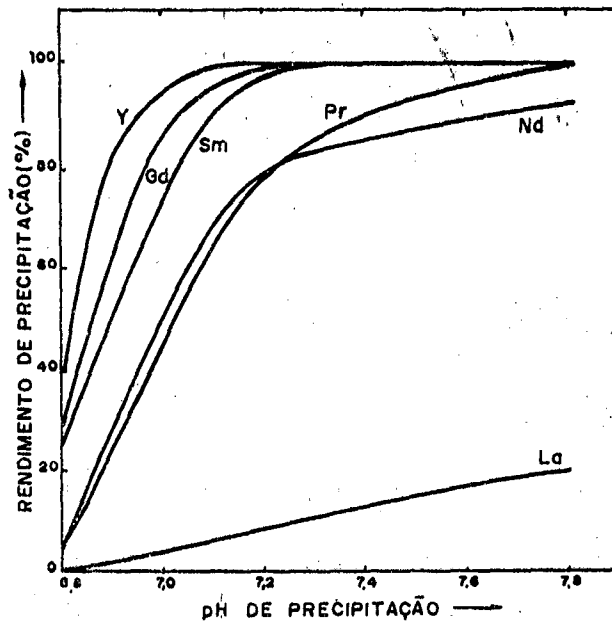


FIGURA 5 - CURVAS DE RENDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH FINAL DE PRECIPITAÇÃO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YOLDJIAN, G. The use of rare earths in ceramics. J. Less-Common Met., 111:17-22, 1985.
- [2] FALCONNET, P. The economics of rare earths. J. Less-Common Met., 111:9-15, 1985.
- [3] HEDRICK, J.B. Availability of rare earths. Am. Ceram. Soc. Bull., 67(5):858-61, 1988.
- [4] HEDRICK, J.B. Rare-earth elements and yttrium. In: U.S. BUREAU OF MINES. Mineral facts and problems. Washington, U.S. Government, 1985. p.647-64. (Bulletin 675).
- [5] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Anuário mineral brasileiro. Brasília, 1988.
- [6] Terras raras. Mercado e tecnologia atrapalham novos produtores. Min. Extr. Proc., 108:63-6, 1986.
- [7] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com ureia e água oxigenada. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-382).
- [8] QUEIRÓZ, C.A.S.; SOOD, S.P.; ABRÃO, A. Separação de cério e fracionamento de terras raras a partir dos cloretos mistos. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Química das terras raras: anais do IV simpósio anual. São Paulo, 1982. v.1., p.200-24.
- [9] UMEDA, K. & ABRÃO, A. Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com ureia e troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-395).

- [10] QUEIRÓZ, C.A.S. & ABRÃO, A. Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Química das terras raras: anais do VIII simpósio anual. São Paulo, 1984. v.1. p.57-73.
- [11] QUEIRÓZ, C.A.S. & ABRÃO, A. Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DE ESTADO DE SÃO PAULO. Química dos lantanídeos e actinídeos: anais do X simpósio anual. São Paulo, 1986. v.1., p.33-49.
- [12] ABRÃO, A. Obtenção e caracterização de lantanídeos do IPEN. Cerâmica, 34(220):79-82, 1988.
- [13] RICCI, D.R.; CUNHA, S.M.; PEREIRA, M.R.P.; SILVA, S.; USSUI, V.; CASTRO, A.R.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 sobre... a ser realizado em Salvador, 13-16 maio, 1990. (em fase de publicação).