

# OBTENÇÃO DE CERIO, LANTANIO, PRASEODIMIO, NEODIMIO E SAMÁRIO A PARTIR DOS CLORETOS MISTOS DE TERRAS RARAS

Carlos Alberto da Silva Queiróz\* e Alcídio Abrão  
 Departamento de Engenharia Química  
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
 IPEN/CNEN-SÃO PAULO, Caixa Postal 22.049 - Pinheiros  
 São Paulo - Brasil



## Introdução

Descreve-se a obtenção de óxidos de Ce, La, Pr, Nd e Sm diretamente de uma solução dos cloretos mistos de terras raras provenientes da industrialização da monazita brasileira.

Inicialmente separa-se o cério por precipitação oxidante com amônia, com rendimento acima de 90% e pureza 90%. Percola-se o filtrado em resina catiônica forte, separando-se as demais terras por eluição com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Não se usa o íon retentor no processo de troca iônica. Obtêm-se praseodímio e samário com pureza de 95%, lantânio e neodímio com pureza superior a 99% e rendimento acima de 90% em uma única operação de coluna.

Apresentam-se ainda os métodos analíticos para o controle do processo e para a determinação das impurezas constituídas pelos próprios lantanídeos.

## Metodologia

### Separação do Cério

Separa-se o cério diretamente na solução dos cloretos por oxidação a Ce(IV) controlando-se a adição de peróxido de hidrogênio e o fluxo de amônia gasosa. Estudaram-se os seguintes parâmetros:

1) concentração de amônia, 2) pH inicial da mistura, 3) temperatura, 4) tempo de precipitação e 5) concentração das terras raras.

### Separação dos outros lantanídeos

Percola-se o filtrado empobrecido em cério, com  $10 \text{ g R}_2\text{O}_3 \text{ L}^{-1}$  na resina, com velocidade de  $6 \text{ mL min}^{-1}$ . O sistema compõe-se de três colunas de vidro conectadas em série, com capacidade para 1,5 L de resina cada uma, suficiente para reter até 170 gramas de terras raras. Inicia-se o ciclo na forma  $\text{R-MH}_4^+$ , carregando-se as terras e as eluindo com EDTA  $5 \cdot 10^{-3}$  a  $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  tamponado com ácido acético e gradiente de pH 2,5 a 4,0. Fez-se o processamento das frações eluídas conforme métodos já publicados /1,2/. Separa-se o EDTA cristalizado a pH 1, precipitam-se os oxalatos e os transformam em óxidos, os quais são analisados em seguida. Determina-se cério por iodometria /3,4/. Calcula-se o teor de lantânio após a determinação do cério e faz-se a determinação da massa atômica média /5/. Determinam-se Nd, Pr, Sm, Ho e Er por espectrofotometria de absorção molecular /6/, Eu por voltametria com eletrodo de mercúrio /7/ e os lantanídeos pesados e ítrio por espectrografia de emissão óptica /8/. Determinam-se as impurezas nos óxidos puros de Nd e La por absorção atômica em forno de grafita /9/, plasma de argônio, espectrografia de emissão óptica /8/, voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, espectrofluorimetria /10/ e análise por ativação com nêutrons.

## Resultados e Discussão

Para o fracionamento dos lantanídeos explorou-se a vantagem da separação prévia do cério, com o que a concentração das outras terras aumenta de um fator aprox. 2. Obtêm-se um primeiro precipitado de cério de aprox. 90% pureza, numa faixa de pH 2-6,  $36$  a  $101 \text{ g R}_2\text{O}_3 \text{ L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% e tempo de hidrólise de 2,5 h. A técnica colocada em uso no IPEN-CNEN/SP, dispensando o íon retentor, apresentou resultados semelhantes aos da literatura com o uso do íon cisalha

18<sup>th</sup> Congresso Latino-Americano de Química, Santiago, Chile, January 11-15, 1988.

dor /1,11/. O processo otimizado possibilita a obtenção de Nd e La com >98% de pureza e recuperação de 98% para Nd e 95% para La. Obteve-se também samário de elevada pureza e rendimento acima de 95%. Para os lantanídeos após o Sm e para o Ítrio a aplicação da técnica aqui descrita requer um enriquecimento prévio, pois estes elementos acham-se abaixo de 3% na monazita.

A análise das frações de elevada pureza apresentaram os seguintes resultados (%) para  $Nd_2O_3$  e  $La_2O_3$ , respectivamente: La < 0,1 ; Pr < 0,1 e 0,01; Sm < 0,07 e 0,01; Eu < 0,001 e 0,001; Gd < 0,025 e 0,01; Y < 0,02 e 0,09; Dy < 0,05 e 0,01; Ho < 0,03 e 0,03; Er < 0,01 e 0,01; Tm < 0,01 e 0,01; Yb < 0,0001 e 0,0001; Nd < 0,01.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Umeda, K. e Abrão, A. - Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com Uréia e troca iônica. Publicação IEA-395, 1975.
2. Vickery, R.C. - Analytical Chemistry of the rare earths. Oxford, Pergamon, 1961, 139p.
3. Ohlweiler, O.A. - Química Analítica Quantitativa 2, 2ª edição, 1976.
4. Vogel, A.I. - Química Analítica Quantitativa, 2ª ed. London, Longmans and Green, 1951, 817p.
5. Barthaver, G.L.; Pearce, D.W. and Russel, R.G. - The average atomic weight of rare earth elements in a mixture - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 548 (1943).
6. Stewart, D.C. and Kato, P. - Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Analyt. Chem. Easton, Pa., 30; 164-74, 1958.
7. Carvalho, F.M.S. e Abrão, A. - Anais do X Simpósio Anual da Academia de Ciências de São Paulo, 6-8 novembro de 1985.
8. Friedmann, R.; Lordello, A.R. e Abrão, A. - Determinação de elementos lantanídeos em concentrados de terras raras pela técnica de espectrografia óptica de emissão. Publicação IEA-505, 1978.
9. Modenesi, C.R. e Abrão, A. - XXIII Congresso Brasileiro de Química - 10-15 de outubro de 1982, Blumenau, Santa Catarina, Brasil.
10. Cazotti, R.I., Abrão, A. - Direct Spectrofluorimetric of Cerium and other rare earth elements in Thorium solution. Publicação IEA-294-1973.
11. Brill, K.J.; Federgrün, L. e Lourenço, A.S. - Publicação IEA-116:29p. 1965.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Doutores Antonio Roberto Lordello e colaboradores e Mitiko Saiki pelas análises realizadas nos óxidos puros, assim como ao técnico químico Carlos Alberto Luiz Silva na execução do processo.