



**OBTENÇÃO DE ÍTRIO, EURÓPIO E TERRAS RARAS PESADAS A PARTIR DA MONAZITA. I. COMPOSIÇÃO DAS TERRAS RARAS NA MONAZITA**

*K. J. BRIL, LUDMILA FEDERGRÜN e ALZIRA S. LOURENÇO*

**PUBLICAÇÃO IEA N.º**

**116**

Dezembro — 1965

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**

Caixa Postal 11049 (Pinheiros)

CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"

SÃO PAULO — BRASIL



OBTEÇÃO DE ÍTRIO, EURÓPIO E TERRAS RARAS PESADAS A PARTIR  
DA MONAZITA. I. COMPOSIÇÃO DAS TERRAS RARAS NA MONAZITA.

K. J. Brill, Ludmila Federgrün e Alzira S. Lourenço

Divisão de Engenharia Química  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil

Publicação IEA nº 116  
Dezembro - 1965

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Luiz Cintra do Prado

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. Hélio Lourenço de Oliveira

Prof. Walter Borzani

Prof. Rui Ribeiro Franco

Prof. Theodoreto H.I. de Arruda Souto

)  
) pela USP  
)  
) pela CNEN  
)

OBTENÇÃO DE ÍTRIO, EUROPIO E TERRAS RARAS PESADAS A PARTIR  
DA MONAZITA. I. COMPOSIÇÃO DAS TERRAS RARAS NA MONAZITA.

K. J. Eril, Ludmila Fedegrün e Alzira S. Lourenço

RESUMO

O tratamento da monazita pelo processo alcalino resulta em um concentrado de cloretos de terras raras, cuja composição é muito semelhante àquela do mineral.

Extração com o ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico, permite separação nítida das terras raras em duas frações. Extração de cerca 6 - 8% do total das terras raras assegura uma recuperação praticamente completa de Y e das terras raras de número atômico acima de 63. A recuperação de Európio é de cerca de 90%.

Os equilíbrios de troca durante a extração não são muito rápidos.

Ítrio e as Terras Raras pesadas, concentrados assim por um fator de aproximadamente 15, foram carregados em seguida sobre colunas de resina catiônica e eluidos com EDTA, em frações consecutivas.

O esquema analítico descrito sugere um método econômico para a obtenção de ítrio e das terras raras pesadas a partir da monazita.

ABSTRACT

Monazite treatment with caustic soda yields a rare earth chloride concentrate having a composition very similar to that of

the original mineral.

Extraction with di-(2-ethyl-hexyl) phosphoric acid allows a very clean separation of the rare earths into two fractions. Thus, extraction of 6 - 8% of the total rare earths secures a practically complete recovery of Y and rare earths with atomic number above 63. The recovery of Europium is above 90%.

Exchange equilibria during the extraction process are rather slow.

The heavy rare earths and yttrium, thus concentrated by a factor of about 15, are charged on cation exchange columns and fractionally eluted with EDTA.

This analytical scheme suggests an economic method for the preparation of yttrium and the heavy rare earths from monazite.

## RÉSUMÉ

Le traitement de la monazite par le procédé alcalin permet d'obtenir un concentrat de chlorures de terres rares dont la composition est pratiquement celle de la monazite.

Extraction avec l'esther di-(2-éthyl-hexyl) phosphorique permet une séparation nette des terres rares en deux groupes. L'extraction de 6 - 8% du total de terres rares assure une récupération pratiquement complète d'Yttrium et des terres rares ayant un numéro atomique supérieur à 63. Le rendement d'Europium est supérieur à 90%.

Les réactions d'échange pendant l'extraction sont plutôt lentes.

Les terres rares lourdes et l'Yttrium, ainsi concentrées par un facteur de ~15, sont chargées sur des colonnes de résine échangeuse d'ions et éluées, par fractions séparées, avec EDTA.

Ce schéma analytique suggère une méthode économique de préparation d'Yttrium et des terres rares lourdes, en partant de la monazite.

## INTRODUÇÃO

O grupo das terras raras, ou lantanídeos, compõe-se dos elementos de número atômico entre 57 (Lantânio) e 71 (Lutécio). Excluindo o Ítrio (número atômico 39), que ocorre sempre associado às terras raras e assemelha-se muito a estes elementos, as terras raras representam mais do que um quinto do total dos elementos naturais conhecidos.

O número de minérios que contêm terras raras ultrapassa 160 (ver p.ex. as tabelas publicadas por TROMBE et col., ref. 5). Deste número elevado, além da monazita, apenas a bastnasita, euxenita e loparita estão sendo beneficiadas em escala industrial.

O Brasil ocupa no mercado mundial das terras raras a posição de um exportador tradicional, em função dos seus grandes depósitos de areia monazítica (16). A capacidade instalada pela ORQUIMA S.A. para o processamento da monazita em São Paulo permite de tratar 3.000 toneladas anuais de minério, o que equivale a uma produção de 2.000 toneladas de óxidos de terras raras (14). O consumo interno sendo pouco desenvolvido, quase a totalidade das terras raras produzidas destina-se à exportação.

De acordo com os dados recentes, o consumo interno Norte Americano é ao redor de 1.500 toneladas anuais de terras raras, num valor total estimado em 6.000.000 US\$ (1).

O consumo das terras raras relaciona-se com os seguintes campos de aplicação, os quais absorvem partes aproximadamente iguais da produção total (18):

- 1º) Metalurgia ferrosa e não ferrosa;

- 2º) Vidro e cerâmica;
- 3º) Iluminação (eletrodos de arco);
- 4º) Diversos (aplicações nucleares, catalizadores, fósforos, semi-condutores, lasers, etc.).

Até 1964, apenas 10% do movimento total no mercado Norte Americano das terras raras, foi ligado com a produção de terras raras separadas. Os 90% restantes correspondem a um consumo indiscriminado de misturas, geralmente de composição natural, de todos os elementos deste grupo peculiar de metais. Nos outros mercados mundiais a situação é mais desfavorável ainda em relação ao consumo das terras raras separadas. Esta situação justifica os preços muito elevados das terras raras separadas.

Os recentes desenvolvimentos tecnológicos, conjugados com uma diversificação possível do mercado consumidor, permitem de esperar uma acentuada baixa de preços, pelo menos para algumas das terras raras. Elementos tais como európio, térbio, itérbio e lutécio, continuarão provavelmente sempre custosos, devido à sua raridade.

Em particular, a descoberta recente de um fósforo (vanadato de európio e ítrio) para televisão em cores poderá modificar profundamente o mercado das terras raras (1).

Existem poucas indicações na literatura sobre a composição das terras raras na monazita brasileira, em particular no que se refere ao ítrio e às terras raras de peso atômico elevado. As tabelas publicadas na monografia recente de Trombe e col. (5), baseiam-se sobre análises antigas cujo valor é duvidoso. Krumholz (14) e Krumholz, Brill e col. (15) deduziram uma composição média da monazita brasileira baseando-se sobre extrapolações da composição de concentrados produzidos pela Orquima S.A.. Qualquer estudo mais aprofundado das consequências econômicas de produção das terras raras separadas a partir da monazita requer entre tanto um conhecimento detalhado da composição deste minério.

Uma pesquisa neste sentido está sendo desenvolvida atualmente no Instituto de Energia Atômica, como etapa preliminar de um estudo futuro de processos de obtenção de terras raras separadas a partir da monazita.

### EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

As tentativas de separação de terras raras por meio de extração com solventes não miscíveis, datam de uns 20 anos atrás; todavia, apenas muito recentemente foram coroadas de relativo êxito. A monografia de Morrison e Freiser (20) e os artigos recentes de Peppard (26, 27) e Weaver (34) fornecem um resumo atualizado dos trabalhos realizados neste campo. Lories (17) discute as aplicações da extração com solventes na química analítica das terras raras.

Entre os vários solventes estudados destaca-se o di-(2-etil-hexil) ácido fosfórico (a seguir abreviado como H-DEHP), oferecendo coeficientes de separação dos mais promissores e ao mesmo tempo possuindo propriedades físicas satisfatórias. O uso de H-DEHP resultou de um estudo sistemático das propriedades deste em função da sua aplicação para a purificação de urânio (3, 4, 9, 31). Vários laboratórios estão atualmente desenvolvendo pesquisa no sentido de esclarecer o mecanismo complexo de extração, e/ou aperfeiçoar processos de separação com finalidades analíticas e preparativas, especificamente no campo da separação das terras raras. Merecem destaque especial os trabalhos pioneiros de Peppard e col. nos Estados Unidos (21,27) e de Dyrssen e col. na Suécia(\*).

Peppard e col. (21) estudam o fracionamento de um concentrado de ítrio. Canning (11) recupera terras raras partindo de líquidos residuais resultantes da lixiviação de urânio a partir de

---

(\*) ver ref. 27: Peppard atribui a prioridade do uso de ésteres ácidos de ácido fosfórico a E.M. Scadden e N.E. Ballou, Anal. Chem. 25, 1602, (1953).

minérios australianos de Radium Hill (davidita), por meio de extração com H-DEHP diluído com querosene e modificado pela adição de 4 v% de nonanol (\*). Shaw e Bauer (32) e Bauer e Eisele (12), dentro de um amplo programa de pesquisa do Bureau of Mines Norte Americano, descrevem um processo para a separação de terras raras a partir da euxenita. Foi estudada a possibilidade de usar como diluentes para o H-DEHP: ciclohexano, benzeno, xileno, tolueno, h-hexano, n-pentano e n-octano (32), sendo que os melhores resultados foram obtidos usando o xileno. Maneval (19) discute a possibilidade de extração direta com H-DEHP, de terras raras a partir da bastnasita. Brill (8) estuda a possibilidade de obtenção de concentrados de terras raras ítricas partindo da monazita e usando como solvente o H-DEHP diluído com dodecano.

Butler e Ketchen (10) e Wishow e Horner (35) publicam estudos sobre a extração de terras raras a partir de uma mistura de produtos de fissão, incluindo um fluxograma para tratamento de multiquilocuries e obtenção com bom rendimento e alto estado de pureza de  $Ce^{144}$  e  $Y^{91}$  (10).

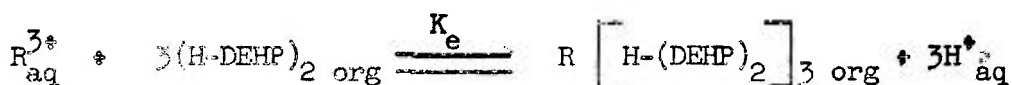
Pierce e Peck usam H-DEHP imobilizado sobre uma coluna de resina catiônica, para separações extraordinariamente nítidas de micro-quantidades de terras raras por cromatografia (28) usando ácido perclórico como eluente. Num trabalho recente os mesmos autores publicam um exaustivo estudo de coeficientes de separação de pares de terras raras usando H-DEHP (solução a 20 v% em tolueno) como solvente (29). O estudo de Pierre e Peck feito com traçadores radioativos está completado parcialmente por Goto e Smutz (13) no caso do par Nd/Pr até concentrações macroscópicas.

---

(\*) a presença de alcoís superiores aumenta a solubilidade de sais sódicos na fase orgânica, permitindo uma lavagem alcalina do solvente. Em ausência de álcool precipitam nestas condições sais Na-DEHP, pouco solúveis no solvente, não modificado (ver também ref. 3 e 4).

Métodos de determinação de H-DEHP por titulação em solução alcoólica 75% (3) e métodos de purificação no solvente comercial (que frequentemente contém apreciáveis quantidades de estes di-ácidos, piro-ácidos e alcocis) foram publicados (3, 22).

De acordo com os dados publicados, o mecanismo de extração das terras raras depende do grau de saturação do solvente e da natureza do diluente. Em concentrações baixas do metal e usando como diluentes hidrocarbonetos (p.ex. tolueno) a extração pode ser representada pela seguinte equação (27):



Em base deste equilíbrio, o coeficiente de distribuição  $K_d$  poderá ser calculado como:

$$K_X = \frac{[H-(DEHP)_2]_{org}^3}{[H^+]_{aq}^3} K_e$$

À medida que a concentração do metal crescer, aumenta a probabilidade de uma dupla ionização do dímero  $(H-DEHP)_2$ , aparecendo a possibilidade de uma ligação de dois átomos de R através de uma ponte O-P-O (27). Teoricamente, o máximo de formação de tais pontes vai ocorrer para uma relação de  $R/H-DEHP = 1/3$ . Na prática, a complexidade das moléculas polinucleares resultantes é tal que resulta em formação de um gel insolúvel na fase orgânica, bem antes que seja atingida a relação de 1/3. Do ponto de vista prático, este fato limita a possibilidade de um aproveitamento integral da capacidade do solvente, obrigando a trabalhar em níveis de concentração relativamente baixos.

A situação é diferente quando em lugar de usar hidrocarbonetos como diluentes, vamos incorporar na fase orgânica quanti-

dades crescentes de alcoois ou cetonas.

Dyrsem e col. (conf. ref. 27) têm mostrado que o comportamento de H-DEHP em soluções contendo alcoois ou cetonas em lugar, ou em adição, aos hidrocarbonetos não corresponde mais a um dímero. O mecanismo de extração envolve complexos (1 : 1) entre o álcool e o H-DEHP. A formação de gels é praticamente eliminada, mas ao mesmo tempo observa-se um forte efeito antisnergético, os coeficientes de distribuição das terras raras sendo diminuídos por várias ordens de grandeza. Os estudos prosseguem no sentido de modificar a estrutura dos ésteres de ácido fosfórico de maneira a eliminar a formação de complexos tridimensionais sem o recurso de adição de alcoois para evitar a formação de gels (27).

No presente trabalho o H-DEHP foi usado em forma de uma solução a 20 v% em dodecano.

#### SEPARAÇÃO SOBRE RESINAS TROCA-IÔNICAS

Separação das terras raras por meio de resinas troca-iônicas constitui hoje um método "clássico" de operação. Krumholz, Brill e col. (15) resumem os progressos realizados neste campo no Brasil. Powell (30) oferece um apanhado crítico da literatura recente.

Eluição de terras raras em pseudo-contracorrente (15), com o ácido etilenodiaminotetraacético (a seguir denominado EDTA), oferece um meio rápido e eficiente para uma separação prévia das terras raras. Usando em série com a primeira coluna (em forma de terras raras) uma segunda coluna de resina catiônica carregada com um metal retentor (cobre ou zinco), a separação torna-se mais eficiente ainda. Dependendo do comprimento relativo das duas colunas, podem ser realizadas separações praticamente quantitativas. No presente trabalho adotou-se duas colunas de comprimento igual, sacrificando a nitidez das separações para ganhar em tempo de operação.

Na segunda coluna, como metal retentor, foi usado cobre. Nestas condições, pode ocorrer uma perda de itérbio e de lutécio, os quais, de acordo com a literatura, têm a tendência de atravessar a barreira de cobre (30). Esta possibilidade será discutida detalhadamente mais adiante.

### ESQUEMA ANALÍTICO ADOTADO

A monazita, fosfato misto de terras raras e tório<sup>(\*)</sup>, é particularmente rica em terras raras céricas. Cério, lantânio, praseodímio, neodímio e samário perfazem 95-97% do total das terras raras. O restante do grupo, incluindo o ítrio, representa portanto apenas 3-5% do total. Das terras raras céricas, o cério pode ser determinado diretamente após oxidação com persulfato de potássio até Ce IV, por titulação com tiosulfato. O neodímio, praseodímio e samário podem ser determinados com precisão satisfatória por meio de medidas espectrofotométricas diretas. Európio, apesar de sua pequena concentração, pode ser estimado polarograficamente com uma precisão de ca. 10-15%.

Determinação de ítrio e das terras raras ítricas desde gadolínio até lutécio, requer um enriquecimento e separação prévia.

O caminho que adotamos para o enriquecimento das terras raras ítricas, segue as linhas gerais de um esquema preparativo que no estado atual da tecnologia de terras raras nos parece o mais promissor para isolar estes elementos partindo da monazita.

Numa primeira operação, o grupo das terras raras ítricas é extraído com H-DEHP, usando o európio como "traçador" da eficiência de separação. Considerando os coeficientes de separação

---

(\*) Além de tório e terras raras, monazita contém quantidades variáveis da ordem de 0,1 - 0,4% de urânio.

conhecidos (29), é fácil de calcular que um rendimento de 90% na recuperação de európio assegura uma extração de ca. 94% de gadolínio, 98% de térbio e acima de 99% de ítrio e de tôdas as outras terras raras pesadas. Experiência mostra que para atingir êste objetivo é suficiente extrair 7-10% das terras raras, o que equivale a um enriquecimento global por um fator de 10-15.

O concentrado de terras raras ítricas assim preparado é submetido ao fracionamento por meio de resinas troca-iônicas e EDTA, usando cobre como metal retentor. Após a eluição de cobre, as terras raras serão recolhidas em forma de frações, a posição dos "cortes" sendo determinada por meio do EDTA por precipitação do ácido livre a pH=1; as terras raras são precipitadas como oxalatos, calcinados, pesados como óxidos e analisadas pelos meios convencionais: túlio, érbio, holmio, disprósio, térbio, samário, neodímio e praseodímio por meio de espectrofotometria de absorção; itérbio e európio por meio de polarografia; gadolínio e ítrio pela determinação do pêso atômico; cério por titulação oxi-redutora; lantânio por diferença.

#### MATÉRIA PRIMA

Os resultados a seguir discutidos referem-se a uma amostra média de cloreto de "cério" (\*) resultante do tratamento de aproximadamente 1.500 toneladas de monazita, amostra esta gentilmente cedida pela Orquima S.A..

O processo alcalino de ataque da monazita assegura uma separação muito nítida entre o tório e as terras raras. Apenas 1% das terras raras originais fica retido no concentrado de tório, e a composição das terras raras retidas não difere muito da composi

---

(\*) "cloreto de cério" é o nome tradicional dêste material; trata-se de uma mistura de composição natural.

ção original. A composição de cloreto de "cério" reflete portanto com muito boa aproximação, a composição das terras raras na mo nazita de partida, e de qualquer maneira corresponde à composição da matéria prima para a obtenção futura das terras raras separadas.

Usamos como ponto de partida uma amostra de aproximadamente 1 quilo de óxidos de terras raras em forma de uma solução quase neutra ( $\text{pH}=4$ ) de cloretos.

### REAGENTES

Solvente: Usamos uma solução de H-DEHP (Union Carbide USA) a ca. 20 v% em dodecano (Progil, França). O solvente foi apenas lavado com ácido clorídrico e água destilada. A titulação potenciométrica conforme o método de Brown e col. (4) corresponde a um título de  $0,56 \text{ M}^{(*)}$  e indica (limite superior) a presença de 2% de ácido mono (2-etil-hexil) fosfórico. Para extração principal foi usada uma solução parcialmente neutralizada com amoníaco:  $0,07 \text{ M NH}_4\text{-DEHP} + 0,49 \text{ M H-DEHP}$ .

EDTA: Usamos EDTA (Bersworth Chem. Co.) purificado por recristalização de ácido livre. A solução empregada para a eluição tinha  $\text{pH}_0 = 8,4$  e  $10 \text{ g/l}$  de EDTA em forma de sais de amônio.

Resina troca-iônica: Usamos uma resina Dowex 50 X/4 - 100-200 mesh, em forma de amônio, acondicionado em duas colunas em série; cada uma com  $3 \text{ cm.}$  de diâmetro e uma altura de ca.  $90 \text{ cm.}$

Outros reagentes: Eram todos eles de pureza analítica.

---

(\*) sem levar em consideração a dimerização do H-DEHP.

## MÉTODOS ANALÍTICOS

### Determinação espectrofotométrica de terras raras

Praseodímio, neodímio, samário, disprósio, holmio, érbio e túlio foram determinados espectrofotometricamente, em soluções clorídricas, levemente ácidas ao congo, usando em espectrofotômetro de Krumholz (14b) e aplicando correções para a absorção própria da solução (6b, c) e para a absorção das terras raras interferentes (33). Usamos para a determinação as seguintes máximas de absorção: Pr (4440 Å), Nd (5755 Å), Sm (4016 Å). . . . . Dy (8075 Å), Ho (5365 Å), Er (5235 Å) e Tm (6825 Å).

A determinação de térbio foi feita em solução perclórica (33), usando o Cary 14<sup>(+)</sup>: Tb (2190 Å).

### Determinação polarográfica de európio e de itérbio

Európio foi determinado em soluções contendo 0,1 M -  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e o itérbio em soluções 0,1 M de  $\text{LiCl}$  pelo método de adição padrão de Hohn (6b,c), usando um polarógrafo da Metrohm modelo E-261 R.

### Determinação de peso atômico médio.

O peso atômico médio das terras raras foi calculado determinando para um peso conhecido de óxidos de terras raras, o equivalente molar de EDTA. Alizarina Red S foi usada como indicador do ponto de equivalência (6b,c).

### Determinação de cério

Cério foi oxidado em solução sulfúrica com persulfato

---

(+) Agradecemos ao Prof. E. Giesbrecht da USP que nos ofereceu a possibilidade de usar o Cary 14 do Depto. de Química da USP, e ao Dr. P. Krumholz da Orquima S.A. que nos cedeu amostras de terras raras puras indispensáveis para este trabalho.

Algumas das terras raras foram purificadas na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, partindo de concentrados oferecidos pela Orquima S.A..

de potássio e titulado com tiosulfato em presença de KI e de amido conforme método bem conhecido (\*).

#### Determinação de tório

Tório foi determinado pelo método colorimétrico de Grimaldi, Jenkins e Fletcher (6b), após a separação de tório-terras raras por meio de co-precipitação de iodato de tório com iodato de mercúrio, usando a torona como reagente cromóforo (5450 Å).

#### Acidez livre

Acidez livre foi determinada com NaOH 0,1 N por meio de titulação potenciométrica de soluções contendo (ao máximo) 30 g/l de óxidos totais de terras raras ( $R_2O_3$ ), até pH 4,0 usando um pH-metro da Metrohm modelo E-396.

#### Óxidos totais ( $R_2O_3$ )

Os óxidos totais de terras raras foram determinados por calcinação de oxalatos precipitados em condições padrão:  $pH_0 = 1$ , solução clorídrica, precipitação a ebulição, repouso mínimo de 1 hora e filtração a frio (6b,c).

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### Concentração de európio, ítrio e terras raras ítricas pela extração com H-DEHP e $NH_4$ -DEHP em contra-corrente.

3.300 ml. de uma solução de cloreto de "cério" contendo 302 g/l de  $R_2O_3$ , 41 mg/l de  $ThO_2$ , 170 mg/l de  $Fe_2O_3$  (além de ou-

(\*) ver p.ex. A. Brukl e A. Faessler, SCANDIUM, YTTRIUM AND DIE ELEMENTE DER SELTENEN ERDEN RONTGENSPECTRALANALYSE no Handbuch der Analytischen Chemie, ed. W. Fransenius e G. Jander, Springer Verlag 1956.

tras impurezas (\*),  $E_0 = 410$  mV (E.C.S.), foi extraído em contra-corrente numa bateria de misturadores-decantadores de vidro com uma solução 0,49 M H-DEHP + 0,07 M  $NH_4$ -DEHP 20 v% em dodecano, usando uma relação de volumes  $V_{aq}^{org} = 2,5$  e porções de 100 ml de fase aquosa em cada transferência. O tempo de agitação (400 rot/min.) foi de 5 minutos e o tempo de decantação foi também de 5 minutos aproximadamente.

A fase aquosa extraída (3.350 ml) totalizou 904 g de óxidos totais e tinha ainda ~13 mg/l de  $Eu_2O_3$  (\*\*), o que corresponde a uma perda de 9% de európio, aproximadamente. O solvente (9.500 ml) tinha uma concentração média de 9,5 g/l de  $R_2O_3$ , totalizando 86,2 g de óxidos totais (\*\*\*) , o que equivale a 8,65% da quantidade original. Neste ponto da operação, o balanço dos óxidos totais foi portanto de 99,5%.

As terras raras contidas no solvente, foram transferidas para a fase aquosa por meio de ácido sulfúrico 9 N, usando 2 estágios em contra-corrente.

A solução sulfúrica das terras raras foi tratada com excesso de soda cáustica a ebulição. Após filtração, os hidróxidos foram dissolvidos com uma quantidade estequiométrica de ácido

(\*) Conforme as análises fornecidas pelo Dr. F. Gottdenker da Orquima S.A., o cloreto de "cério" bruto tem a seguinte composição típica:

$R_2O_3$	46,04%	MgO	0,08%	$P_2O_5$	isento
$CeO_2$	21,3%	$Fe_2O_3$	0,05%	PbO	0,05%
$ThO_2$	0,5%	$(Fe+Al)_2O_3$	0,11%		
CaO	0,86%	$SO_3$	isento		

(\*\*) Determinado por meio de extração exaustiva de  $Eu_2O_3$  a partir da fase aquosa extraída.

(\*\*\*) Nesta quantidade não estão sendo incluídos 0,95 g de  $R_2O_3$ , encontrados no solvente arrastado (140 ml) pela fase aquosa extraída.

clorídrico, de maneira a obter uma solução apropriada para o carregamento da coluna de resina troca-iônica ( $\text{pH}_0 \approx 4$ ). Apenas uma alíquota das terras raras resultantes da operação de extração foi submetida ao fracionamento com EDTA.

### Velocidade de extração

A Tabela I e a Fig. 1 mostram que a velocidade de equilíbrio durante a operação de extração com H-DEHP não é muito elevada. Para atingir o equilíbrio, o tempo de contato íntimo entre as duas fases deve ser, pelo menos no caso de európio, superior a 15 minutos; de maneira que a nossa experiência de extração não pode ser talvez rigorosamente interpretada em termos de coeficientes de distribuição. Nada indica aliás a priori, que as separações alcançadas seriam superiores trabalhando em condições de equilíbrio. A influência de um possível fator cinético será estudada oportunamente.

### Fracionamento do concentrado de európio, ítrio e terras raras ítricas sobre uma coluna de resina troca-iônica.

Uma alíquota de 42,1 g de óxidos de terras raras obtidas pela extração (total 86,2 g) foi carregada em forma de cloretos sobre uma coluna de resina troca-iônica catiônica Dowex 50 X/4 100-200 mesh de 3 cm de diâmetro e 92 cm de altura (coluna I) originalmente em forma de amônio. Em série com a coluna I, foi colocada uma coluna II, praticamente igual à primeira, mas carregada com cobre. As duas colunas foram eluídas usando como eluente uma solução de EDTA-NH<sub>4</sub>: 10 g/l de EDTA e  $\text{pH}_0 = 8,45$ . A velocidade de eluição foi de  $\sim 7 \text{ l/dm}^2/\text{hora}$ . Após a eluição de versenato de cobre, as frações consecutivas foram aciduladas a  $\text{pH} = 1$  (com HCl). O EDTA precipitado foi separado por filtração e as terras raras, contidas no filtrado, precipitadas em forma de oxalatos. A Tabela II contém as análises dos óxidos recuperados das diferentes frações, assim como o balanço dos óxidos totais e dos elemen-

tos individuais das terras raras. O balanço dos óxidos totais corresponde a 98,5% da quantidade de partida.

A fração principal<sup>(\*)</sup> de versenato de cobre (10.270 ml) foi tratada a  $\text{pH} = 4$  com sulfeto de sódio para precipitar o  $\text{CuS}^{(**)}$ . O filtrado de  $\text{CuS}$  foi acidulado a  $\text{pH} = 1$  com ácido clorídrico. Após cristalização e filtração de EDTA, as águas mães foram evaporadas até secura, procedendo-se a destruição da matéria orgânica por calcinação. O resíduo calcinado foi lixiviado com água acidulada, e em seguida fundido com bisulfato. Da solução resultante conseguimos recuperar 21 mg de óxidos totais, os quais representam, sem dúvida, pelo menos uma parte da perda de lutécio, itérbio e túlio<sup>(\*\*\*)</sup>.

O cálculo da composição original (ver Tabela III) a partir dos dados da Tabela II baseia-se sobre hipótese implícita, que a pequena perda de óxidos observada, afeta de uma maneira uniforme as diferentes frações recolhidas, não sendo proporcionalmente maior para algumas das terras raras do que para as outras.

#### Perdas de itérbio (e lutécio)

A fim de comprovar a ordem de grandeza das perdas de itérbio durante a eluição com EDTA, tentamos uma análise direta de itérbio no concentrado obtido por extração, mediante repetição da extração com H-DEHP em condições de acidez elevada (0,6-1,5 N HCl). Os resultados, recalculados para conteúdo de itérbio na monazita, oscilam entre 0,02 e 0,03% indicando que a quase totalida

---

(\*) A fim de minimizar a perda de lutécio, itérbio e túlio, o "corte" da fração nº 1 (ver Tabela II) foi feito antes da eluição completa de cobre.

(\*\*) A precipitação de EDTA em presença de cobre não é possível, devido à formação de sais ácidos muito pouco solúveis de cobre-EDTA.

(\*\*\*) O material recuperado tinha também 6% de tório.

de de itérbio e portanto também de lutécio foi perdido durante a eluição com EDTA.

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Tabela III resume os resultados experimentais sobre a determinação da composição de terras raras na monazita, objeto do presente trabalho. Esta Tabela merece alguns rápidos comentários.

O conteúdo de cério, praseodímio, neodímio e samário resulta de uma determinação direta. O conteúdo de európio resulta da análise do extrato orgânico acrescido da quantidade de európio "perdido" na fase aquosa extraída (\*) também determinado experimentalmente (%).

As correções para extração incompleta de ítrio e das terras raras de peso atômico maior do que o de európio devem ser muito pequenas, de maneira que, independentemente das nossas restrições sobre a validade dos coeficientes de separação de Pierce e Peck (29), nas condições de nossa extração, o uso de uma correção calculada em base destes coeficientes (ver APENDICE I) não pode conduzir a erros apreciáveis. As correções aplicadas são aliás, da mesma ordem de grandeza (ou menores) do que o erro experimental da análise do extrato orgânico.

Surpreendentemente o conteúdo de lantânio (22,4%) calculado em base da análise do extrato e do rendimento "teórico" (ver Tabela III e Apendice I) corresponde muito bem ao conteúdo de lan

---

(\*) Devemos notar que os rendimentos calculados em base dos coeficientes de separação publicados por Pierce e Peck (29) e do rendimento experimental de extração de um certo elemento (p. ex. de neodímio) correspondem muito bem aos rendimentos experimentais (ver Tabela III).

Em vista das ressalvas apresentadas na p. 15 (Velocidade de Extração), esta concordância pode ser pelo menos em parte fortuita.

tânio (22,8%) resultante da diferença entre 100% e o total das terras raras analisadas.

Os resultados experimentais referentes à determinação de itérbio e de túlio devido a comprovada perda destes elementos durante a separação com resinas troca-iônicas apresentam ainda um fator importante de incerteza. Com esta ressalva, os resultados obtidos concordam muito bem com os publicados por Krumholz e col. (15) conforme aparece na Tabela IV. A título de comparação incluímos na mesma tabela resultados recentes de análise de alguns outros minérios de terras raras, assim como de uma monazita de origem Sul-Africana.

#### APENDICE I

##### Resumo de algumas fórmulas para o cálculo de rendimento de extração em contra-corrente com solventes não miscíveis.

Krumholz e Brill (6a) desenvolveram um tratamento simplificado de um sistema de extração com solventes não miscíveis, permitindo o cálculo numérico de distribuição de solutos entre os vários estágios de um sistema de extração a condição de conhecer os respectivos coeficientes de distribuição.

Conhecendo em particular o rendimento de extração de um elemento qualquer, p.ex. Nd, as equações desenvolvidas permitem calcular o rendimento de qualquer outro elemento, X, a condição de conhecer o coeficiente de separação respectivo:  $K_{Nd}^X$ . O rendimento de extração de Nd ( $R_{Nd}$ ) pode ser exprimido em função da relação de volumes das duas fases ( $V_{aq}^{org}$ ), coeficientes de distribuição no estágio n ( $K_n^{Nd}$ ) e dos fatores de extração ( $E_n^{Nd}$ ) introduzindo um polinômio  $S_{Nd}$  definido como:

$$(1) S_{Nd} = E_1^{Nd} * E_2^{Nd} E_1^{Nd} * E_3^{Nd} E_2^{Nd} E_1^{Nd} + \dots + E_n^{Nd} E_{n-1}^{Nd} \dots E_2^{Nd} E_1^{Nd}$$

onde:

$$(2) \quad E_n^{\text{Nd}} = V_{\text{aq}}^{\text{org}} K_n^{\text{Nd}}$$

n representa o número de estágios de extração, sendo que a numeração começa pelo estágio de entrada da solução aquosa (estágio 1) e termina pelo estágio de entrada da solução orgânica (estágio n).

Nestas condições:

$$(3) \quad R_{\text{Nd}} = \frac{S_{\text{Nd}}}{1 + S_{\text{Nd}}}$$

De uma maneira análoga para um elemento X, pode ser definido um  $K_n^X$ , um  $E_n^X$  e um  $S_X$ .

Assumindo uma relação constante:

$$(4) \quad K_n^X / K_n^{\text{Nd}} = K_{\text{Nd}}^X$$

podemos facilmente deduzir que:

$$(5) \quad S_X = K_{\text{Nd}}^X S_{\text{Nd}}$$

Estas equações permitem calcular o rendimento teórico de extração de qualquer soluto X, conhecendo apenas  $R_{\text{Nd}}$  e  $K_{\text{Nd}}^X$ .

Na prática procedemos da seguinte maneira: a partir de  $R_{\text{Nd}}$ , calculamos  $S_{\text{Nd}}$  por transformação da equação (3):

$$(6) \quad S_{\text{Nd}} = \frac{R_{\text{Nd}}}{1 - R_{\text{Nd}}}$$

Em seguida calculamos  $S_X$  partindo da equação (5):

$$(7) \quad S_X = K_{\text{Nd}}^X S_{\text{Nd}} = \frac{K_{\text{Nd}}^X \cdot R_{\text{Nd}}}{1 - R_{\text{Nd}}}$$

e finalmente calculamos  $R_X$  pela equação:

$$(8) \quad R_X = \frac{S_X}{1 + S_X}$$

Além da hipótese básica da constância de  $K_{\text{Nd}}^X$ , estas fórmulas im-

plicam apenas que o sistema de extração encontra-se em equilíbrio.

### NOMENCLATURA

EDTA	Ácido etileno diaminotetracético.
$E_X$	Coefficiente de extração $E_X = V_{aq}^{org} \cdot K_X$ .
H-DEHP	Ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico.
$K_e$	Constante de equilíbrio
$K_X$	Coefficiente de distribuição do elemento X.
$K_X^Y$	Coefficiente de separação ( $K_Y / K_X$ ).
n	Número de estágios de extração.
$R^{3+}$	Íon de terra rara.
$R_X$	Rendimento de extração do elemento X.
$S_X$	$= E_1^X + E_2^X E_1^X + \dots + E_n^X E_{n-1}^X \dots + E_2^X E_1^X$ .
$V_{aq}^{org}$	Relação entre o volume da fase orgânica ( $V^{org}$ ) e o volume da fase aquosa ( $V^{aq}$ ).
$V^{org}$	Volume da fase orgânica.
$V^{aq}$	Volume da fase aquosa.

### REFERÊNCIAS

- (1) ANONYMOUS, Chem. & Eng. News, May 10, p.78, (1965).
- (2) C.F. BAES, R.A. LANGARO e C.F. COLEMAN, J. Phys. Chem. 62, 129, (1958).

- (3) C.A. BLAKE, K.B. BROWN e C.F. COLEMAN, USAEC Rept. ORNL-1903, (1955).
- (4) C.A. BLAKE, D.J. CROUSE, C.F. COLEMAN, K.B. BROWN e A.D. KELMERS, ORNL-2172, (1962).
- (5) M. BOUSSIÈRES, Mme GAUME-MAHN, Mlle HENRY La BLANCHETAIS, M<sup>lle</sup> LORIERIS e F. TROMBE, Scandium, Yttrium, Elements de Terres Rares, Actinium. Em P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minerale, Vol. VIII, Parts I and II. Masson, Paris, (1959).
- (6) K.J. BRIL e col. a) LPO-1, (1959); b) LPO-2, (1959); c) LPO-12, (1960).
- (7) K.J. BRIL em Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, ed. LeRoy Eyring, ed. Pergamon Press, p.30-61, (1964).
- (8) K.J. BRIL, Experiências não publicadas, (1960).
- (9) K.B. BROWN, C.F. COLEMAN, D.J. CROUSE e A.D. RYAN, USAEC Rept. ORNL-2346, (1957).
- (10) T.A. BUTLER e E.E. KETCHEN, Ind. & Eng. Chem. 53, 651, (1961).
- (11) R.G. CANNING, Proc. of Austr. Inst. Min. & Metal, 198, 113, (1961).
- (12) J.G. EISELE e D.J. BAUER, BuMines Rept. of Inv. 6601, (1965).

- (13) T. GOTO e M. SMUTZ, *J. Inorg. & Nucl. Chem.* 27, 1369, (1965).
- (14) P. KRUMHOLZ, a) Symposium on Rare Earth Metals, Indian Inst. of Metals, Dec. (1957), p. 78; b) *Rev. Sci. Instr.* 22, 362, (1951).
- (15) P. KRUMHOLZ, K.J. BRIL, S. BRIL, J. BEHMOIRAS, F. GOTTDENKER e F.W. LIMA, 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Genebra A/Conf. 15/P/2491, (1958).
- (16) O.H. LEONARDES, *Engenharia, Mineração e Metalurgia*, 22 (127), Julho (1955).
- (17) J. LORRIERS, em *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, ed. LeRoy Eyring, ed. Pergamon Press, p. 351-398, (1964).
- (18) R.M. MANDLE e H.H. MANDLE, em *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, ed. LeRoy Eyring, ed. Pergamon Press, p. 416-500, (1964).
- (19) D.R. MANEVAL, *Mineral Industries*, 31, May, nº 8, (1962).
- (20) G.H. MORRISON e H. FREISER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, ed. J. Wiley & Sons, N.Y., (1957).
- (21) D.F. PEPPARD, G.W. MASON, L.J. MAIER e W.J. DRISCOLL, *J. Inorg. & Nucl. Chem.* 4, 334, (1957).
- (22) D.F. PEPPARD, O. PARK e G. MASON, US Pat. nº 3.110.556, Nov. 12, (1963); depositado em 10 de abril de 1957.

- (23) D.F. PEPPARD, G.W. MASON, W.J. DRISCOLL e R.J. SIRONEN, J. Inorg. & Nucl. Chem., 7, 276, (1958).
- (24) D.F. PEPPARD, O. PARK, E.P. HORWITZ, P. FOREST e G.W. MASON, US Pat. 3.077.378, Feb. 12, (1963); depositado em 14 de julho de 1961.
- (25) D.F. PEPPARD, G.W. MASON e I. HUTCHER, J. Inorg. & Nucl. Chem., 24, 881, (1962).
- (26) D.F. PEPPARD, em The Rare Earths, ed. F.H. Spedding & A.H. Daane, ed. John Wiley & Sons, Inc., (1961), chapter 4, p. 38-54.
- (27) D.F. PEPPARD, em Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, ed. LeRoy Eyring, ed. Pergamon Press, (1964), p.89-109.
- (28) T.B. PIERCE e P.F. PECK, Nature 194, 84, (1962).
- (29) T.B. PIERCE e P.F. PECK, The Analyst 88, 217, (1963).
- (30) J.E. POWELL, em Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, ed. LeRoy Eyring, ed. Pergamon Press, p. 62-84, (1964).
- (31) W.J. ROSS e J.C. WHITE, USAEC Rept. ORNL-CF-57-2-37, (1957).
- (32) V.E. SHAW e D.J. BAUER, BuMines Rept. of Inv. 6577, (1965).

- (33) D.C. STEWART e DOROTHY KATO, Anal. Chem. 30, 164, (1958).
- (34) B. WEAVER, em Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, ed. LeRoy Eyring, ed. Pergamon Press, p. 85-88, (1964).
- (35) R.P. WISCHOW e D.E. HORNER, USAEC Rept. ORNL-3204, (1962).

#### COLABORADORES

Colaboraram com a parte analítica dêste trabalho, as Sras. Jurany Barranqueiro, Maria de Jesus Camargo e Lázara de Souza Aivim.

T A B E L A IVelocidade de Equilíbrio

Tempo	$(Eu_2O_3)^{aq}$ g/l	$(Eu_2O_3)^{org}$ g/l
0'	7,24	0,1
1'	6,5	0,52
2'	5,90	0,67
5'	5,07	0,77
16'	4,85	0,93
30'	4,83	0,94
60'	4,94	

- Solução orgânica original: 0,56 M (H-DEHP)<sub>tot</sub> equilibrada com uma solução de cloreto de "cério" (~ 300 g/l de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);  
V<sup>org</sup> = 310 ml.

- Solução aquosa original: ~ 300 g/l de óxidos totais em equilíbrio com solvente; V<sup>aq</sup> = 118 ml.

- Adição: 5 ml de EuCl<sub>3</sub> contendo 175 g/l de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Temperatura ambiente: ~ 20° C.



TABELA III

Composição dos óxidos extraídos e cálculo da composição original

Óxidos de	Composição do extrato %	Rendimento de extração			Composição original (4)
		(1) %	(2) %	(3) %	
La	2,3			0,89	22,4 (b)
Ce	17,6	3,2		2,65	47,6 (c)
Pr	3,1	5,5		5,1	4,9 (c)
Nd	14,9	6,9		7	18,7 (c)
Sm	19,7	76	84	83	2,2 (c)
Eu	0,52	91 (a)	91	90	0,049
Gd	18		93,5	93,5	1,66
Tb	1,7		98,5	98,5	0,15
Dy	5,2		99,5	99,5	0,45
Ho	0,55				0,047
Er	0,71				0,060
Tm	0,039			* 99,9	0,0034
Yb	0,023?				?
Lu	?				?
Y	15,7				<u>1,37</u>
Óxidos totais		8,65			99,6%

P.A. médio 135,4.

- (1) Rendimento calculado em base da análise do extrato e da análise da matéria prima, com exceção de európio cujo rendimento (a) foi calculado em base da análise da solução aquosa extraída.
- (2) Rendimento calculado em base do rendimento experimental de európio e dos coeficientes de separação publicados (29).
- (3) Rendimento calculado em base do rendimento experimental de neodímio e dos coeficientes de separação publicados (29).
- (4) Composição calculada usando os rendimentos da coluna (3) com exceção dos valores experimentais assinalados pela letra "c"; nota-se que pelo balanço dos óxidos o valor para  $La_2O_3$  seria de 22,8% em boa concordância com o valor calculado "b".

T A B E L A IVComposição típica de alguns minérios de terras raras

Óxidos de	Monazita do Brasil		Monazita Sul-Afri cana	Bastnasita USA		Euxenita USA	
	%	%	%	%	%	%	%
La	22.4	24	17	30	28.6	3.7	-
Ce	47.6	47	53.9	53	56	7.1	4.3
Fr	4.9	4.5	2.6	3.7	4.1	0.8	1.65
Nd	18.7	18.3	17	10.4	10.5	3.8	9
Sm	2.2	3	2.6	0.6	0.6	2.2	9.9
Eu	0.049	0.06	0.19	0.1		0.3	0.31
Gd	1.66	1	2.0	1.2	0.2	5.0	8.85
Tb	0.15	0.2	0.65			1.0	1.55
Dy	0.45	0.4	0.77			11.0	7.1
Ho	0.047	0.04	0.13			1.6	0.7
Er	0.06	0.06	?			8.0	2.05
Tm	0.0034	0.005	?	1		0.5	0.5
Yb	?	0.015	0.15			7.1	-
Lu	?	?	0.15			0.3	-
Y	1.37	1.4	3.0			47.7	54
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

(1) <sup>^</sup>este trabalho

(2) ver ref. 15

(3) A. Audsley, R. Lind. e P.G. England, em *Extraction and Refining of Rarer Metals*, ed. Inst. of Mining & Metallurgy (1957), London, p. 351.

(4) D.J. Bauer e V.E. Shaw, BuMines Rept. Inv. nº 6381 (1964).

(5) A.C. Rice, BuMines Rept. Inv. nº 5540 (1959), ver também ref. 19.

(6) ver ref. 32

(7) V.E. Shaw, BuMines Rept. Inv. nº 5544 (1959).

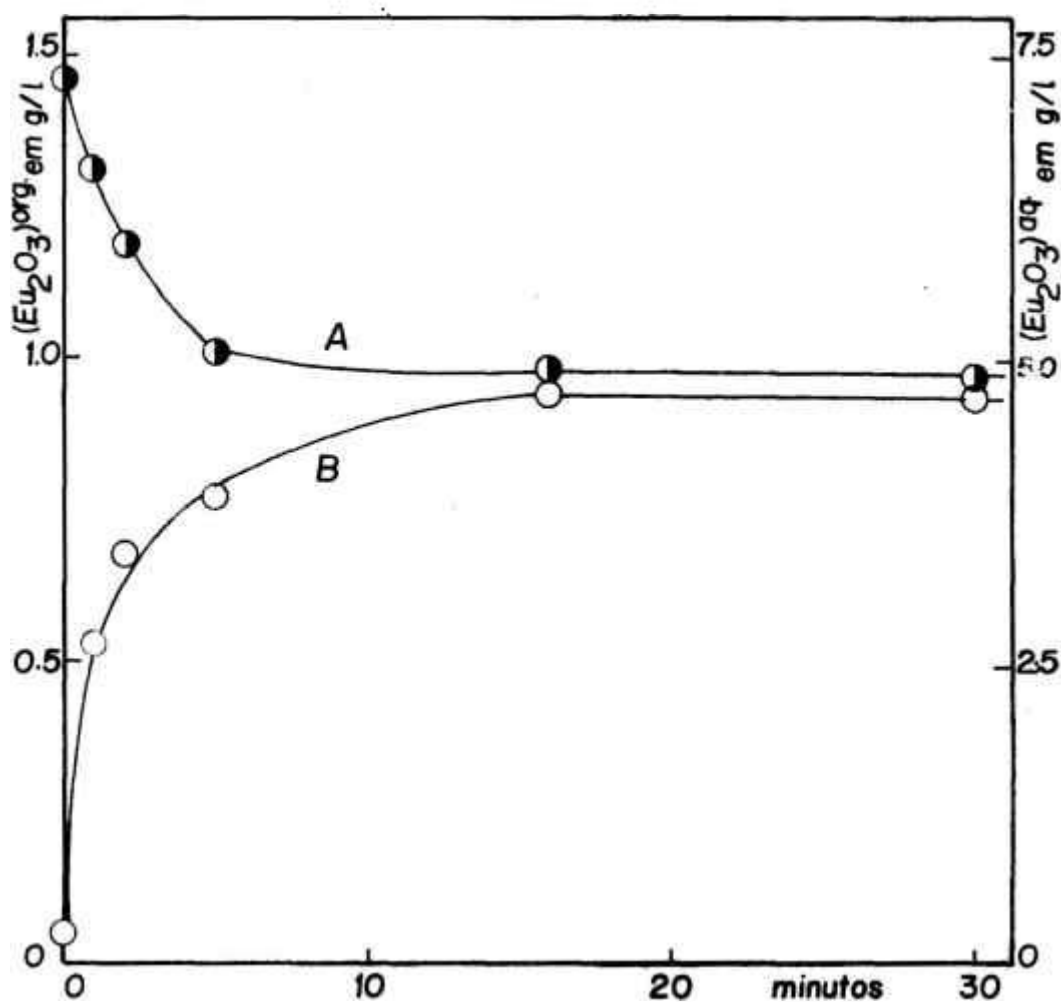


Fig. 1. - Velocidade de equilíbrio de európio durante a extração com H-DEHP a 20 v% em dodecano.

Curva A: evolução da concentração de európio na fase aquosa.

Curva B: evolução da concentração de európio na fase orgânica.