

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

ÍNDICE

	Página
Resumo	1
I Introdução	1
Figura 1	3
Tabela 1	4
I.1 Oüjetivo	4
I.2 Estudos Realizados	4
I.3 Métodos Gerais de Separação das TR	5
I.4 Associação das Técnicas de Precipitação Homogênea e de Troca Iônica	7
I.5 Métodos de Separação do Cerio	7
I.6 Precipitação Homogênea Fracionada das TR	7
I.7 Mecanismo de Precipitação Homogênea de TR por Hidrólise da Uréia	8
I.8 Separação dos Elementos das TR por Troca Iônica	9
I.9 Mecanismo de Separação das TR por Troca Iônica	11
II Parte Experimental e Resultados	13
II.1 Equipamentos	13
II.2 Reagentes	13
II.3 Métodos Analíticos	14
II.4 Procedimento	14
Figura 2	16
II.5 Programação Experimental para Otimização das Condições de Fracionamento	17
II.5.1 Precipitação Homogênea Fracionada por Hidrólise de Uréia. Enriquecimento das TR no Filtrado F ₁	17
Tabela 2	17
Tabela 3	18
Tabela 4	19
II.5.2 Estudo da Reprodutibilidade do Método	20
Tabela 5	21
Tabela 6	22
II.5.3 Fator de Enriquecimento nas Diversas Frações Obtidas por Precipitação com Uréia	23
II.5.4 Preparação dos Concentrados de TR para os Experimentos de Fracionamento por Troca Iônica	24
Tabela 7	24
Tabela 8	24
II.6 Fracionamento dos Lantanídeos por Troca Iônica	25
II.6.1 Estudo das Condições de Eluição	25
Tabela 9	27
II.6.2 Aplicação da Técnica de Troca Iônica no Fracionamento dos Concentrados de TR Obtidos por Precipitação Homogênea	28
Tabela 10	29
Tabela 11	30
Tabela 12	31
Figura 3	32
Tabela 13	33
II.6.3 Aplicação da Técnica de Troca Iônica na Separação das TR. Refracionamento dos Concentrados de Nd, Pr e Sm	33

	Figura 4	34
	Figura 5	35
	Figura 6	36
III.	Discussão e Conclusões	37
IV.	Abstract e Résumé	40
V.	Referências Bibliográficas	40

SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDICOS INDIVIDUAIS, POR ASSOCIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA FRACIONADA COM URÉIA E TROCA IÔNICA

Kiyoe Umeda e Alcídio Abrão

RESUMO

Desenvolveu-se o presente trabalho com o objetivo de separação de lantanídeos individuais, principalmente Ce, Nd, Pr, Sm e La, a partir dos cloretos de terras raras provenientes da industrialização da monazita. Fez-se uma associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e de troca iônica. A primeira TR separada foi o cério⁹¹. Com o concentrado de TR, já isento de Ce, obtiveram-se frações enriquecidas em Nd, Pr e Sm e um filtrado final, enriquecido em La, utilizando-se a hidrólise da ureia.

Fez-se a separação dos lantanídeos individuais (Nd, Pr, Sm e La) por meio de duas colunas de resina catiônica forte, usando-se Cu II como íon retentor e EDTA NH₄ tamponado com ácido acético como eluente. Solucionou-se o problema de precipitação na coluna durante a eluição. Contornou-se a dificuldade de recuperação do EDTA pela precipitação do Cu₂S por hidrólise da tiourea nas soluções do complexo Cu-EDTA.

A associação das duas técnicas descritas neste trabalho conduziu a obtenção de lantanídeos individuais, a saber, Nd, Pr e La com pureza de 99% e de Sm com 90%.

I Introdução

A existência de uma indústria de tratamento de monazita em funcionamento no País, com a capacidade anual de aproximadamente 3000 toneladas de minério⁽³⁸⁾, exportando quase toda sua produção na forma de "cloreto de terras raras (TR)" justificou a execução desta pesquisa. O Brasil vem produzindo industrialmente sais de torio e TR há mais de 30 anos⁽³⁸⁾, a partir da monazita. Os sais lantanídicos são vendidos ao exterior na forma de "cloreto de cério" ou cloreto de TR", denominação que indica a mistura natural de todos os lantanídeos, incluindo-se ainda o itrio.

Atendendo a conveniência de separar os lantanídeos individuais, Krumholz e colab.⁽³⁹⁾ foram os primeiros a iniciar os estudos de fracionamento das TR no País. Com essa motivação ainda viva a Coordenadoria de Engenharia Química do IEA retomou os estudos de fracionamento das TR e apresenta aqui uma técnica que possibilita a obtenção dos elementos lantanídicos, um a um com pureza acima de 95%, objetivo deste trabalho.

O grupo dos lantanídeos é constituído pelos elementos de números atômicos 57(La) a 71(Lu), incluindo-se nele o itrio e o escândio⁽⁹²⁾, dada a grande afinidade física e química destes com os demais elementos lantanídicos. Nesta redação, referimo-nos freqüentemente às terras raras ou aos lantanídeos (Ln), querendo, por conveniência e simplicidade, significar que o itrio (Y), embora não sendo elemento lantanídico, está ou pode estar incluído no grupo.

Os elementos lantanídicos diferem entre si no número de elétrons do orbital 4f, no

numero de protons do nucleo e no tamanho do raio iônico cristalino: este ultimo decresce com o aumento do numero atômico em consequência da "contração lantanídica", característica principal desses elementos. Malgrado essas pequenas diferenças de estrutura, a separação individual dos Ln é muito difícil dada a semelhança de seu comportamento químico e por apresentarem o mesmo numero de electrons nas camadas externas.

A separação dos Ln pode ser realizada baseando se na diferença de basicidade, na variação do estado de oxidação e nas suas propriedades de formarem complexos com muitos ligantes orgânicos⁽⁴⁹⁾.

Até o início do século XX, as TR eram utilizadas quase exclusivamente como matéria prima na produção de "mischmetal" (liga das TR do grupo cerico e ferio). Recentemente, com o desenvolvimento das modernas indústrias de materiais ópticos e magnéticos, dos computadores, da eletrônica, da petroquímica, da indústria aeroespacial e da tecnologia nuclear, as TR de grande pureza química tornaram se de interesse mundial. Oiwa⁽⁵²⁾ e Mandle⁽⁴⁵⁾ apresentam um apanhado geral das aplicações desses elementos. Estimativa feita em 1966, em Londres⁽⁵¹⁾, mostra que cerca de 70% das TR são destinadas as indústrias eletrônicas, 10% para catalizadores nas indústrias petroquímicas e o restante para aplicações diversas. No âmbito nacional, sua aplicação limita se a fabricação das pedras de isqueiros, pequenas quantidades sendo destinadas as indústrias metalúrgicas e ópticas. O baixo consumo observado até agora é justificado, em parte, pelo alto preço dos Ln de grande pureza. Prevê se um decréscimo nos preços de algumas das TR, como o cerio, o lantânio, o itrio, o neodímio, o praseodímio e o samário, que são os elementos que ocorrem em maior abundância nas monazitas. A maior ênfase neste trabalho foi dada no sentido de uma purificação acentuada destes elementos mais abundantes.

No Brasil, como na Índia e na Austrália, a ocorrência da monazita é das maiores do mundo, encontrando se as reservas nacionais da monazita ao redor de 120000 toneladas⁽⁴²⁾, localizando se principalmente nas praias do litoral sul do Estado da Bahia do Espírito Santo e no nordeste do Estado do Rio de Janeiro. A composição média da monazita brasileira⁽³⁷⁾ é de 60 a 65% em óxidos de TR do grupo cerico, 28% em P_2O_5 , 5 a 6% em ThO_2 e de 0,15 a 0,35% em U_3O_8 .

Na Usina Santo Amaro (USAM), na cidade de São Paulo, as areias monaziticas são separadas conforme o esquema da figura 1⁽⁵⁾, após passar por processos mecânicos e físicos que levam a obtenção da monazita com 99% de pureza⁽³⁷⁾. Em seguida, inicia se o tratamento químico para a separação do torio, das terras raras e do urânio, e o aproveitamento do fosfato trissódico. Inicialmente, procede se a um ataque alcalino, seguido de uma dissolução clorídrica, e das operações de concentração e cristalização, obtendo se um concentrado final de "cloretos de TR". Como subprodutos, obtêm se fosfato trissódico, o diuranato de sódio e o hidroxicarbonato de torio.

O concentrado assim obtido, denominado usualmente de "cloretos de TR", constitui a matéria prima para a obtenção das varias frações de TR, individuais, entre elas o Ce, o Nd, o Pr, o Sm e o La, objetivo principal desta pesquisa. No concentrado, a composição em TR é quase a mesma do minério original, conforma mostra a tabela 1.

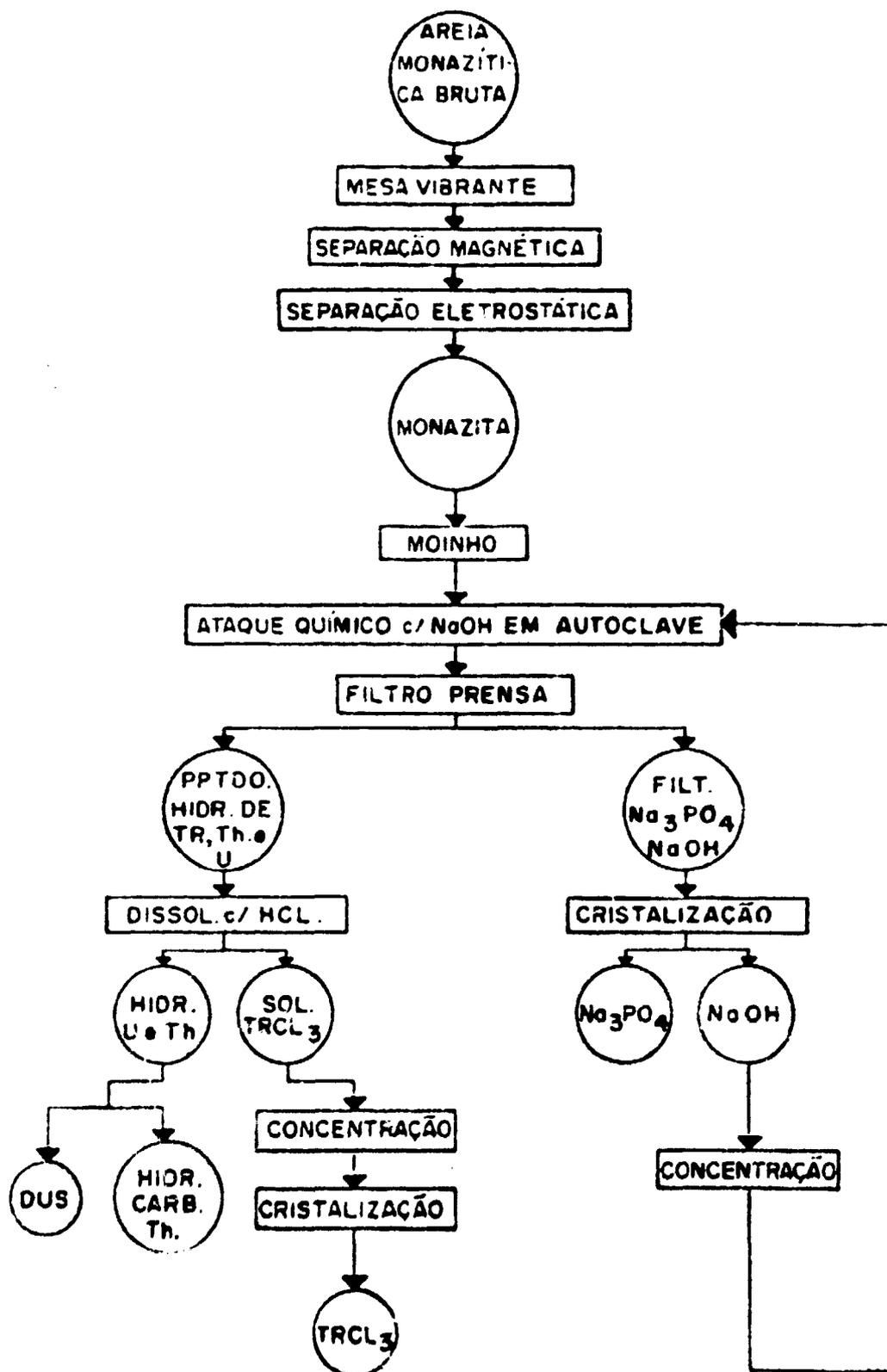


Figura 1

Esquema das principais fases do tratamento industrial da monazita na USAM, São Paulo⁽⁵⁾.

TABELA I

Composição média dos lantanídeos no "Cloreto de TR"

Elemento	Porcentagem como óxido	Elemento	Porcentagem como óxido
Ce	47,0	Tb	0,1
La	24,0	Dy	0,35
Nd	18,5	Ho	0,035
Pr	4,5	Er	0,07
Sm	3,0	Tm	0,005
Eu	0,055	Yb	0,02
Gd	1,0	Lu	n d.
		Y	1,4

Observa-se, na tabela 1 que aproximadamente a metade do total das TR da monazita é representada pelo óxido de cério, constituindo-se o restante, em ordem decrescente, por óxidos de lantânio, de neodímio, de praseodímio, de samário, e de 1 a 5% em óxidos de ítrio e pelo grupo das terras ítricas (Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Yb, Tm)

1.1 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção dos elementos lantanídicos individuais (Ce, Nd, Pr, La e Sm) com pureza mínima de 95%, por meio da aplicação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e de troca iônica, partindo-se dos concentrados de cloretos de TR fornecidos pela USAM, São Paulo.

A separação seletiva do cério, já descrita anteriormente⁽⁹¹⁾, foi feita aplicando-se a técnica de precipitação homogênea fracionada, por meio de hidrólise da ureia como gerador de NH_3 e uso de água oxigenada para a oxidação do Ce-III a Ce-IV, obtendo-se como primeiro precipitado um hidroxicarbonato de Ce-IV. Em seguida, procedeu-se ao fracionamento do filtrado contendo as demais TR, ainda por meio da hidrólise da ureia, obtendo-se várias frações de hidroxicarbonatos de Ln enriquecidos em Nd, Pr, Sm e um filtrado final enriquecido em lantânio.

Efetua-se a separação individual dos lantanídeos (Nd, Pr, Sm e La) em concentrados enriquecidos obtidos pelo fracionamento com ureia e no filtrado enriquecido em lantânio por meio de resina trocadora de íons. Usaram-se duas colunas ligadas em série, ambas contendo resina catiônica forte Dowex-50W, X-8 (0,149-0,297mm), uma inicialmente na forma amônio e a outra carregada com íons de cobre-II. A primeira coluna, parcialmente saturada com TR, foi eluída com sal de amônio do ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA) tamponado com ácido acético. O eluído foi em seguida percolado na segunda coluna. Obtiveram-se várias frações de TR enriquecidos em samário, neodímio, praseodímio e lantânio, respectivamente.

1.2 Estudos Realizados

Para a programação dos experimentos, objetivando a separação individual dos Ln, levou-se

em consideração o fato de ser mais conveniente, por várias razões, partir dos concentrados de TR já previamente enriquecidos em alguns Ln. A separação individual das TR desses concentrados seria feita por troca iônica.

Dos vários métodos para o enriquecimento prévio das TR em grupos, optou-se pelo fracionamento por meio de hidrólise da uréia, explorando a diferença de basicidade das várias TR.

Um levantamento das referências sobre a precipitação homogênea para a separação das TR indicou a existência de apenas poucos trabalhos^(3,17,21,22) usando uréia e, ainda mais, os referidos trabalhos foram feitos usando misturas sintéticas de apenas algumas das TR e em escala de poucos miligramas. Não foram publicados trabalhos relativos à aplicação tecnológica da prática de precipitação homogênea fracionada com uréia para a separação das TR. Entretanto, métodos de separação do cério baseados na variação do estado de oxidação, principalmente a precipitação dos hidróxidos de TR, a oxidação por secagem ao ar e a dissolução fracionada são conhecidos há muitos anos. A troca iônica aplicada à separação das TR é assunto muito divulgado, encontrando-se numerosas publicações.

Desenvolveu-se a parte experimental, procurando tirar o maior proveito das duas técnicas, a precipitação homogênea para o enriquecimento das TR em alguns grupos e a troca iônica associada para maior eficiência na separação individual dos Ln. Para a precipitação homogênea estudaram-se as variáveis que influenciam as condições de precipitação. Inicialmente, estudou-se a precipitação seletiva dos hidroxicarbonatos de cério tetravalente, usando-se uréia como gerador de NH_3 e água oxigenada como oxidante, já descrito anteriormente⁽⁹¹⁾. Com o filtrado quase isento de cério estudou-se o enriquecimento das outras TR, principalmente Nd, Pr, Sm, La e Y, utilizando-se ainda a uréia. Nas soluções isentas de cério, procurou-se promover um enriquecimento satisfatório de Nd, Pr, Sm, Y e La, variando-se a temperatura, a relação uréia/ R_2O_3 , o tempo de hidrólise, o pH e a concentração das TR.

O fracionamento dos concentrados enriquecidos em Nd, Pr, Sm, Y e La foi feito por resina iônica; EDTA- NH_4 (solução de sal de amônio do ácido etileno diamino-tetraacético) tamponado com ácido acético como eluente, e Cu-II como íon cisalhador. Finalmente, efetuou-se um refracionamento das frações ricas em Sm, Nd e Pr obtidas na fase anterior, aplicando-se a mesma técnica de troca iônica.

As condições de separação individual dos lantanídeos nos experimentos de troca iônica foram estabelecidas por meio do estudo das seguintes variáveis: taxa de carregamento de TR na primeira coluna, taxa de carregamento do íon cobre na segunda coluna, concentração do ácido acético como tampão no eluente e seu efeito, pH e concentração do EDTA como eluente, de modo a obter eluídos com concentração de TR relativamente alta e evitar a formação de precipitados na coluna durante a eluição.

1.3 Métodos Gerais de Separação das TR

Em escala industrial, a separação dos elementos lantanídicos pode ser resumida nas seguintes técnicas: precipitação ou dissolução fracionada, troca iônica e extração por solventes.

A técnica de precipitação ou dissolução fracionada é das mais antigas, sendo utilizada,

principalmente, na separação de elementos químicamente semelhantes. Baseia-se na diferença de solubilidade dos compostos de TR, a qual decresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico, do La ao Lu⁽⁴⁹⁾. É uma prática pouco eficiente necessitando, na maioria dos casos, de muitas operações de precipitação e de dissolução, até a obtenção de um produto final purificado. É uma técnica laboriosa e muito demorada.

Com a introdução dos métodos que se utilizam da propriedade do desenvolvimento do agente precipitante no próprio meio da reação, o processo de precipitação tomou um novo estímulo. A esta técnica denomina-se precipitação homogênea⁽²¹⁾, que além de ser mais econômica e mais eficiente, evitando-se o inconveniente da concentração local dos reagentes que provoca um decréscimo considerável no desempenho da reação. Os reagentes mais utilizados na separação das TR por precipitação homogênea são: oxalato de dimetila, tricloroacetato, ácido sulfâmico e uréia. As vantagens dessa técnica são a obtenção de produtos de fácil filtração, com equipamentos simples e pela facilidade no controle da operação. Entretanto, tem a restrição de promover apenas um enriquecimento conjunto em grupos de TR cujo grau de enriquecimento depende do número de operações de fracionamento (número de precipitações).

A técnica de troca iônica aplicada à separação de TR data de 1942, nos Estados Unidos, no Projeto de Manhattan⁽³¹⁾, desenvolvido durante e após a Segunda Guerra Mundial. Baseia-se na afinidade das resinas catiônicas fortes pelos íons de TR e na sua eluição seletiva com o auxílio de agentes complexantes⁽³⁶⁾. Entre estes citam-se⁽⁸⁹⁾ ácidos cítrico e salicílico, os quelantes orgânicos como o ácido nitrilo triacético (NTA), ácido etileno diamino tetraacético (EDTA) e ácido hidroxietileno diamino tetraacético (HEDTA). As características desejáveis dos agentes complexantes são: maior afinidade para com as TR, permitindo uma eluição seletiva pela formação de complexos de diferentes constantes de estabilidade, não fixadas pela resina.

Para aumentar a eficiência de separação, na prática, utilizam-se íons de metal retentor (ion cislhador) com as seguintes características: menor afinidade para as resinas do que os íons de TR e formação de complexos mais estáveis que as TR com os mesmos agentes complexantes. Os íons mais utilizados para esta finalidade são Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} ⁽⁷³⁾.

A técnica de extração por solventes orgânicos, aplicada à separação das TR data de 1937⁽¹⁶⁾, na Alemanha. Baseia-se nas diferenças de solubilidade entre os constituintes da mistura de TR. Em geral, o sistema é constituído de duas fases imiscíveis, uma orgânica contendo o agente extrator num diluente inerte e a outra aquosa com as espécies a serem extraídas.

A fase orgânica deve apresentar as seguintes características: imiscibilidade com a fase aquosa, capacidade de formar complexos com as TR, baixa volatilidade e apresentar um fator de separação satisfatório.

Os diluentes inertes mais usados na separação das TR são: xileno, benzeno, tolueno, ciclohexano, n-pentano, n-hexano e n-octano⁽⁸⁾. Os agentes extratores de uso corrente^(27,6) são: fosfato de n-tributila (TBP), ácido di-(2-etil hexil) fosfórico (D 2EHPA) e alguns quelantes orgânicos como a tenoil-trifluoro acetona (TTA)⁽⁵⁴⁾.

A técnica de extração por solventes orgânicos é muito eficiente na separação de TR em

grupos, na purificação do Eu, do Ce e do Y^(97,56) Não é competitiva com a troca iônica por necessitar grande número de estádios de equilíbrio para se obter um produto final de alta pureza

As grandes instalações de separação das TR existentes na atualidade utilizam as associações das técnicas acima mencionadas^(40,53) Como fase de concentração ou separação prévia em grupos de TR valem-se das técnicas de dissolução ou precipitação; na separação emprega-se a troca iônica ou a extração por solventes

1.4 Associação das Técnicas de Precipitação homogênea e Troca Iônica

No presente trabalho, utilizou-se a associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e troca iônica. Como fase de separação seletiva do Ce e de enriquecimento conjunto das TR utilizou-se a técnica de precipitação homogênea fracionada, com o uso de uréia e água oxigenada como oxidante. A separação final em TR individuais foi feita por troca iônica com resina catiônica forte Dowex 50W X 8 (C 149 0,297mm), eluente EDTA NH₄ tamponado com ácido acético e com o uso de Cu²⁺ como íon retentor na segunda coluna

1.5 Métodos de Separação do Cério

Os métodos de uso corrente na separação do cério são aqueles baseados na variação do estado de oxidação, em virtude de os sais de Ce IV serem facilmente hidrolisáveis em relação aos sais das outras TR trivalentes. Afora isso, o cério tem a propriedade de ser facilmente oxidado, constituindo-se por essa razão uma exceção em relação às demais TR

A separação do cério das demais TR, a partir do "cloreto de TR" por precipitação homogênea usando-se uréia como gerador de NH₃ e na presença da água oxigenada foi descrita anteriormente⁽⁹¹⁾

1.6 Precipitação Homogênea Fracionada das TR

Os primeiros trabalhos de aplicação da técnica de precipitação homogênea fracionada na separação dos lantanídeos datam do 3º decênio do século XX. Selwood⁽⁶⁹⁾ em 1933 estudou a separação de pequenas quantidades do par lantânio-neodímio por hidrólise de uréia em meio nítrico (sol 6g/l mistura Nd+La). Fogg e Hess⁽¹⁷⁾ em 1936 estudaram a separação érbio-ítrio em soluções nítricas contendo sulfato, por hidrólise da uréia à temperatura de 90-95°C

Por muito tempo esta técnica limitou-se às aplicações na Química Analítica, para análise gravimétrica e nos estudos de coprecipitação^(95,20,64) Entretanto, no decênio de 50 foram desenvolvidos alguns trabalhos de aplicação tecnológica da precipitação homogênea nos Estados Unidos, Japão e Rússia. Jaquith⁽³⁰⁾ fez o estudo da precipitação dos carbonatos de terras ítricas por meio de hidrólise dos correspondentes tricloroacetatos. Salutsky e Quill⁽⁶⁸⁾ obtiveram os carbonatos de La, Nd e Sm hidrolisando os correspondentes tricloroacetatos. Kleimberg e colab.⁽³⁴⁾ precipitaram, homogênea, os sulfatos de TR a partir de suas soluções dos sulfamatos, para o fracionamento em grupos, usando nitrito para a decomposição dos sulfamatos. Hagiwara⁽²²⁾ estudou o efeito de pH e da presença de sais de amônio na precipitação das TR individuais, por hidrólise da uréia em soluções tamponadas com ácidos orgânicos, entre eles os ácidos fórmico e acético. Andreeva⁽³⁾ utilizou uréia na separação das terras ítricas.

Do levantamento de bibliografia que fizemos observa-se que o número de trabalhos em que usam a técnica de precipitação homogênea na separação das TR é bem pequena e quase não existem trabalhos de aplicação tecnológica de separação das TR por hidrólise de uréia.

No presente trabalho, procurou-se explorar a facilidade com que a uréia sofre hidrólise e a facilidade com que o cério é oxidado a Ce IV⁽⁹¹⁾, para a precipitação fracionada das TR a partir de seus cloretos. Uma vez separado o cério por hidrólise da uréia na presença de água oxigenada⁽⁹¹⁾, o filtrado foi usado para a precipitação das outras TR em grupos, sem água oxigenada, fazendo-se o controle do fracionamento pelo pH.

1.7 Mecanismo de Precipitação Homogênea de TR por Hidrólise da Ureia.

É conhecido que os lantanídeos apresentam uma variação considerável de basicidade através de toda a série⁽⁴⁹⁾. Em consequência da diminuição do raio iônico cristalino com o aumento do número atômico, a basicidade e a solubilidade dos hidróxidos das TR diminuem no mesmo sentido. Assim, o lutécio, a última das TR, precipita em pH menor do que o lantânio, a primeira das TR. Entre os dois extremos existe toda uma graduação nos valores dos pH nos quais os hidróxidos são precipitados e também nos valores dos produtos de solubilidade⁽⁵⁰⁾. Do ponto de vista prático isso significa que se pode precipitar primeiro o lutécio, elevando o pH da solução ao redor de 6,3 enquanto que a precipitação completa do lantânio exige meio definitivamente alcalino. A presença de sais de amônio, como o cloreto de amônio, pode tornar a precipitação dos hidróxidos de lantânio mais difícil ainda.

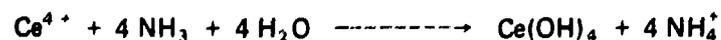
Contudo, um sério obstáculo se apresenta na prática, quando é feita a precipitação dos hidróxidos das TR por adição de hidróxido de amônio ou de sódio; os precipitados obtidos são gelatinosos e de difícil filtração.

Com o objetivo duplo de explorar esta graduação na basicidade das TR e controlar com facilidade e rigor o pH de precipitação, escolhemos a técnica de precipitação homogênea com uréia para a precipitação fracionada das TR. Acresce-se a estas vantagens ainda o fato de os precipitados obtidos serem mais densos e de fácil filtração. Ainda mais, o cério tetravalente é menos básico do que os lantanídeos trivalentes; exploramos também esta vantagem para sua separação em primeiro lugar, fazendo-se a hidrólise da uréia na presença de água oxigenada⁽⁹¹⁾.

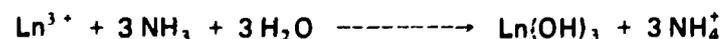
A hidrólise da uréia inicia-se em temperatura próxima de 90°C⁽²¹⁾ conforme a reação:



Durante a hidrólise, as moléculas de amônia liberadas na reação contribuem para um aumento gradativo do pH e tendo como consequência a precipitação dos hidroxicarbonatos de cério IV e das outras TR, cuja composição, por simplicidade, admitimos como Ce(OH)₄ e TR(OH)₃, segundo as reações:



e



1.8 Separação dos Elementos da TR por Troca Iônica

A tentativa da aplicação de troca iônica na separação das TR deve-se a Russel e Pearce⁽⁶⁶⁾; entretanto somente após 1942, houve um real desenvolvimento do método, com os programas dos projetos "Manhattan" e "Plutonium", nos Estados Unidos. Nesses programas desenvolveram-se numerosos trabalhos de separação das TR com o uso de ácido cítrico como agente complexante para eluir as diversas TR em colunas de resinas catiônicas. Os estudos foram desenvolvidos utilizando ácido cítrico de alta concentração (cerca de 5%) e de baixa concentração (cerca de 0,1%), em vários pH.

Os trabalhos usando ácido cítrico de alta concentração e pH 2 a 4 foram realizados no "Clinton Laboratory" em Oak Ridge^(25,32,46,86,87), cujo objetivo era a separação de traços de TR. Tompkins e colab.⁽⁸⁶⁾, em 1943, estudaram a separação dos produtos de fissão, incluindo-se as TR de fissão, usando ácido cítrico como complexante. Marinsky e colab.⁽⁴⁶⁾ fizeram o estudo da química de identificação dos radioisótopos de neodímio por meio de separação com ácido cítrico. Harris e colab.⁽²⁵⁾ elaboraram o estudo de separação das terras cêricas com ácido cítrico como eluente. Ketelle e Boyd⁽³²⁾ fizeram o estudo da separação de terras ítricas com resina catiônica forte Dowex-50 e ácido cítrico como eluente, e estudaram também a influência do tamanho das partículas da resina, temperatura e vazão nas colunas. Tompkins e Mayer⁽⁸⁷⁾ fizeram o estudo da análise teórica da coluna de separação e verificaram a influência das concentrações das TR e do eluente (ácido cítrico) nos coeficientes de distribuição. Observaram que o uso de ácido cítrico em alta concentração podia ser empregado na separação de traços de TR, todavia, concluíram que o seu emprego era antieconômico quando na separação de macroquantidades de TR.

Os trabalhos de separação das TR com ácido cítrico em baixa concentração e pH 5 a 8 foram desenvolvidos por Spedding e colab.⁽⁷⁵⁻⁸²⁾, em 1943 a 1954, no "Ames Laboratory", realizando um estudo completo das variáveis envolvidas na separação de grande quantidade de TR, usando resina catiônica forte nos ciclos amônio e hidrogênio. As variáveis estudadas foram: concentração do ácido cítrico, pH do eluente, vazão de eluição, tamanho da partícula da resina e comprimento da coluna. Os autores concluíram que o uso do ácido cítrico de baixa concentração promove a separação satisfatória de grande quantidade de TR. Os mesmos autores⁽⁷⁷⁾ valendo-se dos conhecimentos adquiridos construíram uma usina piloto de separação das TR utilizando ácido cítrico de baixa concentração, e obtendo TR com teor de 99,9% de pureza.

Na França, Trombe⁽⁹⁰⁾ e Loriers⁽⁴³⁾ desenvolveram, paralelamente, o estudo da separação das TR utilizando também o ácido cítrico como eluente e conseguindo bons resultados.

Na Rússia, Preobrazlenski e colab.⁽⁶³⁾ desenvolveram o estudo da separação das TR utilizando a resina cationite Ku-2 e uma solução neutra de lactato de amônio como eluente.

Nos últimos decênios, o estudo da aplicação dos quelantes orgânicos na separação das TR tornou-se muito importante, em virtude da propriedade destes na formação de complexos estáveis com aqueles elementos. Os quelantes orgânicos de uso corrente na separação de macroquantidade de TR são^(10, 11, 14, 18, 23, 28-29, 43, 58-62, 72, 83-84, 89, 94 e 98-99); o ácido nitrilo triacético (NTA), o ácido hidroxietileno diamino tetracético (HEDTA) e o ácido

etileno-diamino tetracético (EDTA). Vickery⁽⁹⁴⁾, em 1952, fez o estudo comparativo da eficiência de vários tipos de agentes quelantes na separação das TR. Holleck⁽²⁸⁾ fez o estudo comparativo da eficiência dos agentes quelantes EDTA e HEDTA na separação das TR do grupo cérico, em leito de resina catiônica forte Dowex 50 nos ciclos sódio, potássio, amônio e hidrogênio. Verificou-se que quando se utilizam sais de EDTA como eluente não pode ser usada resina catiônica forte no ciclo de hidrogênio, dada a formação de um composto insolúvel, provavelmente do próprio ácido livre H_4EDTA , durante a eluição. Por este motivo, Spedding e colab.⁽⁷⁴⁾ propuseram o uso de íons metálicos como Fe^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} ; Powell⁽⁵⁹⁾ sugeriu o uso de Zn^{2+} como íon retentor na separação das TR, quando se usa o EDTA como eluente.

Krumholz e colab.⁽³⁹⁾ utilizaram o Zn^{2+} como íon retentor na separação do ítrio e do disprósio nas terras ítricas e propuseram o uso de EDTA em leito de resina na forma Zn^{2+} para a separação das TR da monazite brasileira. Na opinião desses autores a troca iônica pode ser aplicada com êxito somente após a retirada do cério e do lantânio (maiores constituintes da monazita), em virtude destes elementos formarem espécies hidratadas $HCe(EDTA)$ e $HLa(EDTA)$, durante a eluição, precipitando nos interstícios dos grãos da resina.

Spedding e colab.⁽⁷²⁾ fizeram o estudo de separação das TR utilizando Fe^{3+} como íon retentor em leito de resina catiônica forte Nalcite HCR e EDTA NH_4 como eluente. Durante a eluição observaram que a faixa de pH do trabalho era muito restrita, visto que em pH baixo há a tendência de formação de precipitados, provavelmente de H_4EDTA , nos interstícios dos grãos da resina, e em pH alto há formação dos hidróxidos de ferro-III, compostos insolúveis que dificultam a eluição. Esses mesmos autores⁽⁸⁴⁾ desenvolveram o estudo da separação das terras ítricas e céricas, partindo de algumas dezenas de gramas de TR, utilizando colunas com resina catiônica forte Nalcite HCR e cobre como metal retentor. O eluente utilizado foi 2% EDTA com pH na faixa de 7,5 a 8,5 e velocidade de eluição $0,5 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, obtendo-se bons resultados. Por outro lado, os mesmos autores puderam fazer uma comparação entre os eluentes EDTA e ácido cítrico, a partir dos resultados obtidos nestes experimentos e aqueles realizados anteriormente usando ácido cítrico como eluente⁽⁷⁵⁻⁸²⁾. Verificaram que o EDTA é superior ao ácido cítrico, além de o eluído com EDTA ter uma concentração de cerca de 10 a 20 vezes maior em TR.

Powell e Spedding⁽⁶¹⁻⁶²⁾, de 1957 a 1964, desenvolveram a separação de grandes quantidades de TR com resina catiônica forte usando EDTA e HEDTA como eluente e cobre-II como íon retentor. Notaram que quando da utilização do EDTA como eluente em resina catiônica forte na forma cobre, o controle da acidez é muito importante, visto que, com o pH acima de 8,4 algumas terras pesadas como o lutécio, itérbio, túlio e érbio atravessam a barreira do cobre contribuindo para a redução no rendimento. Outra variável muito importante estudada por Powell⁽⁶¹⁾ foi a concentração do EDTA no eluente. Verificou que uma alta concentração do EDTA conduz à formação de um precipitado, provavelmente de $Cu-EDTA$, que obstrói a coluna. Por esta razão esses autores usaram EDTA em baixa concentração, cerca de 0,015 molar e pH entre 8,2 a 8,5. Mais tarde, construíram uma unidade piloto de purificação de concentrados de Ln a partir da xenotima, obtendo cerca de 500 kg de ítrio com teor de 99,9%.

Loriers e Lenoir⁽⁴³⁾ em 1958, baseados na teoria desenvolvida por Spedding, fizeram alguns experimentos usando TR do grupo ítrico em quantidade de alguns quilogramas, em quatro colunas de resina catiônica forte Dowex-50, ligadas em série, utilizando-se cobre-II como

ion retentor. A eluição foi feita com solução de 1% em EDTA e pH = 7,0, obtendo-se alguns quilogramas de itrio com teor de 99%, disprósio, gadolínio e érbio com teor de 90%. Brunisholz⁽¹⁰⁾, em 1959, fez o estudo da separação de alguns gramas de TR, em colunas com resina catiônica forte Dowex 50 W, sendo uma das colunas no ciclo cobre. Usou como eluente uma solução de versenato de magnésio e amônio, tamponado com ácido acético, para a separação das terras céricas e tamponado com ácido fórmico para separação das terras ítricas. Verificou que o uso de eluente tamponado evita a formação de precipitados, durante a eluição, decorrente da variação de acidez na coluna.

Na presente comunicação estudamos a separação de TR individuais a partir dos concentrados obtidos por precipitação homogênea fracionada com uréia, utilizando-se a prática de troca iônica em colunas de resina catiônica forte Dowex-50 W, eluente EDTA tamponado com ácido acético e com uso de Cu-II como ion retentor.

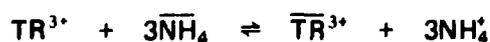
1.9 Mecanismo de Separação das TR por Troca Iônica

Entre os principais fatores que influenciam a separação das TR por cromatografia de troca iônica estão: sorção seletiva das TR pela resina, diferença entre as constantes de estabilidade dos complexos e condições de eluição⁽³⁶⁾

A sorção seletiva das TR por resina catiônica forte baseia-se na atração da parte negativa da resina e o cátion de TR, por força eletrostática, cuja intensidade de atração depende do raio iônico hidratado. Para os ions trivalentes de TR, o tamanho do raio iônico hidratado cresce com o número atômico, portanto, eles são absorvidos pela resina catiônica em ordem decrescente dos seus números atômicos. Assim, a seletividade é dada pela série⁽⁴⁹⁾: $La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Nd^{3+} > Pm^{3+} > Sm^{3+} > Eu^{3+} > Gd^{3+} > Tb^{3+} > Dy^{3+} > Y^{3+} > Ho^{3+} > Er^{3+} > Tm^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$. Nesta série o lantânio é o mais e o lutécio é o menos fortemente absorvido pela resina. Existe uma pequena diferença na intensidade de absorção entre os ions trivalentes de TR adjacentes pela resina, diferença essa que pode ser expressa em termos de coeficientes de distribuição.

Para uma mistura binária de terras raras, TR e TR' o fator de separação, no equilíbrio, pode ser dado pela relação dos coeficientes de distribuição dos lantanídeos na fase resina e na solução.

Assim, no equilíbrio, tem-se:



O coeficiente de distribuição (K_d) é dado pela relação:

$$K_d = (\overline{TR}^{3+}) / (TR^{3+}) \text{ para o lantanídeo TR e}$$

$$K'_d = (\overline{TR}'^{3+}) / (TR'^{3+}) \text{ para o lantanídeo TR'}$$

onde (TR^{3+}) , (TR'^{3+}) , (\overline{TR}^{3+}) e (\overline{TR}'^{3+}) são as concentrações dos ions lantanídicos trivalentes, nas fases solução e resina, respectivamente.

Nessas condições o fator de separação pode ser dado pela relação dos coeficientes de distribuição K_d e K'_d , assim:

$$\alpha_0 = K_d/K'_d \qquad \alpha_0 = \text{fator de separação}$$

Para as TR adjacentes o fator de separação é bem próximo da unidade. Assim, a diferença de intensidade de absorção pela resina, dos diferentes íons de TR adjacentes, não é suficiente para uma boa separação. Por essa razão, geralmente, usam-se agentes complexantes para aumentar o fator de separação. Os agentes complexantes mais usados são os ácidos cítricos e os quelantes orgânicos, a saber: EDTA, HEDTA e NTA, formam complexos estáveis com as TR⁽⁹⁹⁾.

Considerando-se uma mistura binária de lantanídeos TR e TR', no equilíbrio, o fator de separação pode ser definido pela relação das constantes de estabilidade dos complexos. Assim, para o ligante EDTA (L) em contacto com os íons TR e TR' ocorrem as seguintes reações:



respectivamente.

As constantes de estabilidade dos complexos de TR e de TR' com os ligantes L, são dadas pelas relações:

$$K_{\text{TRL}} = (\text{TRL}^-) / (\text{L}^{4-}) (\text{TR}^{3+}) \quad \text{e}$$

$$K_{\text{TR}'\text{L}} = (\text{TR}'\text{L}^-) / (\text{L}^{4-}) (\text{TR}'^{3+})$$

onde (TRL⁻), (TR'L⁻) e (L⁴⁻) são as concentrações dos complexos formados e do complexante (EDTA), respectivamente.

O fator de separação, agora com o uso de agente complexante, é dado pela relação:

$$\alpha_{\text{TR}'\text{L}}^{\text{TRL}} = (K_{\text{TRL}}) / (K_{\text{TR}'\text{L}})$$

O fator de separação total é dado pelo produto dos dois fatores⁽⁶⁵⁾, porque os efeitos da afinidade da resina pelas TR e da formação dos complexos se somam, assim:

$$\alpha_{\text{TR}'}^{\text{TR}} = \alpha_0 \alpha_{\text{TR}'\text{L}}^{\text{TRL}}$$

A eficiência de separação pode ser aumentada com o uso de íons metálicos, com propriedade de formar complexos mais estáveis do que os íons de TR. Quando se faz a eluição das colunas, a primeira contendo íons de TR e a segunda íons de Cu-II, com uma solução complexante, por exemplo o EDTA, há formação de complexos de TR com o EDTA. À medida que essa solução complexada entra em contacto com os íons de Cu²⁺ fixados na resina, ocorre a substituição desses íons por íons de TR³⁺ que então se fixam na resina, substituindo os íons Cu²⁺, originando a formação de complexos de cobre com o EDTA. Esse mecanismo de eluição do íon cobre pelo contacto de resina-Cu²⁺ por meio de uma solução EDTA-TR e a fixação dos íons TR³⁺ se repete com grande frequência, tendo como resultado melhor separação das zonas

correspondentes às diversas TR ao longo da coluna. Como consequência, os íons de Cu^{2+} são eluídos primeiro, e com a admissão contínua do eluente, terminada a eluição do cobre, começa a eluição dos Ln, estes aparecendo seqüencialmente, na ordem decrescente de seus números atômicos

A eficiência da coluna de troca iônica pode ser avaliada pelo número de placas teóricas. A altura equivalente de placas teóricas (h) é função do tempo de contacto e da velocidade de troca das espécies; conseqüentemente, ela depende das seguintes variáveis: vazão de eluição, tamanho das partículas da resina, concentração e pH da solução carga, eluente, temperatura e estabilidade dos complexos^(2,13).

O tratamento matemático do cálculo da altura equivalente de placas teóricas e do número de placas teóricas foi desenvolvido por vários autores^(87,61,26).

II. Parte Experimental e Resultados

II.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nas operações de precipitação homogênea e troca iônica foram: potenciômetro modelo E-396, procedência Metrohm, Suíça; reatores químicos com volumes úteis de 2 a 15 litros; duas colunas com volume útil de 2 litros de resina úmida, com altura de 100 cm e diâmetro interno de 5 cm, sendo a primeira coluna destinada à fixação das TR e a segunda destinada à retenção do íon cisalhador Cu^{2+} .

II.2 Reagentes

Terras raras. Em todos os experimentos de fracionamento por precipitação homogênea descritos neste trabalho, usou-se um único concentrado de lantanídeos, denominado freqüentemente como "cloretos de TR". Esta matéria prima é obtida a partir da monazita e apresenta a composição média indicada na tabela 1.

Uréia (grau técnico); **ácido clorídrico** (grau técnico); **água oxigenada** (grau técnico) - concentração 130 volumes ($\cong 35\%$).

Solução de sulfato de amônio 1 M. Obtida por dissolução do sulfato de amônio cristalino em água desionizada.

Solução de sulfato de cobre. Obtida por dissolução de cristais de sulfato de cobre com água desionizada, seguida por diluição para se obter uma solução com concentração de 10 g/l e $\text{pH} = 4,0$.

Solução de EDTA-NH₄. Obtida por dissolução do EDTA, cristalizado, em hidróxido de amônio concentrado, seguida por diluição com água desionizada para se obter soluções de EDTA-NH₄ com concentrações variando de 10 a 20 g/l em EDTA e pH entre 6 e 9,5.

Solução de EDTA-NH₄ tamponado com ácido acético. Esta solução foi obtida por adição de ácido acético glacial à solução de EDTA-NH₄, para se obter soluções 0,1 a 0,2 molar em ácido acético e concentração de EDTA-NH₄ desejada.

Soluções de lantanídeos para a carga das colunas de troca iônica Obtidas por dissolução dos hidroxicarbonatos de TR em ácido clorídrico e em seguida fazendo-se a diluição com água desionizada para obter uma concentração de 10 g/l em R_2O_3 . Estes hidroxicarbonatos de TR foram obtidos por precipitação homogênea de acordo com a técnica desenvolvida e descrita neste trabalho

Resina Durante todo o trabalho foi usado um só lote de resina catiônica forte, Dowex 50 W X 8 (0,149 0,297 mm)

II 3 Métodos Analíticos

As determinações analíticas foram realizadas nos Laboratórios Analíticos da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ), utilizando-se diferentes técnicas, a saber, espectrofotometria (visível e UV), espectrofluorimetria, espectrografia, complexometria e polarografia. Os elementos das TR que se apresentam coloridos em solução, como o neodímio, o praseodímio e o samário, foram determinados por espectrofotometria, preparando-se as amostras e em seguida fazendo-se as leituras nos comprimentos de onda: 575,0 nm para o Nd, 444,0 nm para o Pr e 402,0 nm para Sm, em celas de quartzo de 0,5 a 2,0 cm, em soluções clorídricas⁽⁸⁵⁾. Os elementos como o terbúio, o európio, o gadolínio e o cério, foram determinados por espectrofluorimetria em meio HCl 0,5 M e por espectrofotometria (UV) em meio $HClO_4$ 1M. O európio foi, em alguns casos, determinado polarograficamente em NH_4Cl . O cério foi determinado, também, por titulação iodométrica⁽⁹⁶⁾. Os elementos lantânio e as TR do grupo ítrico, foram determinados por espectrografia de emissão. Determinou-se também a massa atômica média nas frações que continham o lantânio, por complexometria com EDTA⁽⁹⁾. Em numerosas determinações foi usada a técnica gravimétrica precipitando-se os oxalatos de TR, filtrando, calcinando e pesando como óxidos.

II 4 Procedimento

Fracionamento dos lantanídeos pela técnica de precipitação homogênea por hidrólise de uréia Prepara-se a solução de TR, a partir do concentrado "cloretos de TR", por diluição com água desionizada, transfere-se para o reator químico e ajusta-se o pH a 2 com ácido clorídrico diluído. Em seguida adiciona-se uréia e aquece-se até atingir a temperatura de 70°C, com agitação contínua, quando então, se inicia a gotejar água oxigenada com vazão constante⁽⁹¹⁾. A 75°C observa-se que a solução, inicialmente de coloração amarelada, muda para alaranjada. A precipitação dos hidroxicarbonatos de Ce IV (ou outros produtos da hidrólise) inicia-se em temperatura próxima de 86°C em pH = 2,5. Mantém-se o aquecimento (90 ± 2°C) durante o intervalo de tempo suficiente para precipitar todo o cério contido na solução (aproximadamente 4 horas). Após a sua precipitação, filtra-se, obtendo-se o primeiro precipitado (P_1) contendo o hidroxicarbonato de Ce IV, de cor alaranjada. O primeiro filtrado (F_1), de cor rosada, com pH em torno de 5,0 contém as demais TR. Para a precipitação das frações seguintes, parte-se do filtrado (F_1), adiciona-se novamente a uréia e eleva-se a temperatura. Ao atingir a temperatura de 90°C inicia-se a precipitação dos hidróxidos de TR, de coloração rosada e neste ponto a solução atinge pH = 5,6. A temperatura é mantida em 93 ± 2°C durante 2 horas e em seguida filtra-se a mistura, obtendo-se o segundo precipitado (P_2) que é constituído por uma mistura de hidroxicarbonato de TR enriquecidos em Nd, Pr e Sm; e um segundo filtrado (F_2) que tem ainda coloração rosada e pH em torno de 5,8. Estas operações são repetidas até a obtenção de um filtrado final quase incolor, enriquecido em La,

conforme esquema representado na figura 2. Conforme mostra a figura 2, o esquema de precipitação homogênea pela hidrólise de uréia resulta num total de cinco precipitados: P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 e um filtrado final (F_5), portanto, seis frações ao todo.

Cada precipitado é dissolvido com ácido clorídrico, em seguida a solução é analisada para se conhecer o conteúdo de TR e posteriormente diluída para se ter uma concentração final de aproximadamente 10 g/l em lantanídeos. Essa solução, que será usada como influente para a primeira coluna da resina, tem $\text{pH} \cong 4$.

Fracionamento dos lantanídeos pela técnica de troca iônica. Faz-se a separação dos lantanídeos nestas frações enriquecidas por operação de troca iônica, em duas colunas ligadas em série, cada uma contendo 2 litros de resina úmida. A primeira coluna de resina catiônica é condicionada na forma amônio, pela percolação de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M seguida de uma lavagem com água desionizada até a eliminação de todo o sulfato intersticial. Em seguida, a primeira coluna é carregada com TR, até aproximadamente 75% da sua capacidade, usando-se como influente a solução obtida pela dissolução do precipitado no fracionamento com uréia. Terminada a carga, a coluna é lavada com água desionizada até a eliminação de todos os íons Cl^- . A segunda coluna é carregada com íons Cu^{2+} até 75% de sua capacidade, passando-se uma solução de sulfato de cobre 10 g/l em Cu^{2+} e o sulfato intersticial é eliminado pela lavagem com água desionizada. A primeira e a segunda coluna são assim condicionadas separadamente. Em seguida são conectadas em série e estão prontas para a eluição. Esta é feita com uma solução de EDTA- NH_4 tamponada com ácido acético. Obtém-se como primeiro eluído cerca de 2 litros de solução incolor, como segundo eluído cerca de 8 litros de solução de cobre complexado com EDTA e no final um terceiro eluído contendo os complexos de TR com EDTA. Esta última solução de TR, com volume total de aproximadamente 10 litros, é recolhida em frações de 500 ml (em média), conforme figura 2. As frações seguintes, apresentam-se quase incolor (Sm), violeta (Nd), verde (Pr) e as frações finais, novamente incolores (La), respectivamente. Terminada a eluição, cada fração é tratada convenientemente para a recuperação do EDTA como ácido livre e das TR.

Procede-se a recuperação do EDTA nas frações ricas acidulando-se com HCl até atingir $\text{pH} = 1$, quando então se cristaliza o EDTA. O precipitado é filtrado, lavado e estocado para ser usado novamente. Os filtrados do EDTA contêm as diversas frações de TR que são, posteriormente, analisados pelos métodos descritos no item anterior.

Reaproveitamento do cobre e do EDTA. A recuperação do cobre a partir de seus complexos Cu-EDTA eluídos nas operações de troca iônica foi efetuada utilizando-se a tiouréia⁽¹⁾, como gerador de H_2S , obedecendo-se o seguinte procedimento: a solução de Cu-EDTA é levemente acidificada com HCl e em seguida aquecida a 70-80°C, quando então inicia-se a adicionar tiouréia aos poucos até a mudança de coloração da solução azul para verde claro. Neste ponto inicia-se a alcalinizar com hidróxido de sódio até a formação de precipitados pretos de Cu_2S . Este precipitado (Cu_2S) é separado por filtração, secado e estocado. O filtrado que é quase incolor contém EDTA e pequena quantidade de TR que atravessou a barreira de cobre. O EDTA é depois recuperado por adição de HCl até $\text{pH} = 1$. O ácido livre cristalino (EDTA) é filtrado, lavado e posto a secar. As TR no filtrado são precipitadas com ácido oxálico e transformadas em óxidos por calcinação. Por outro lado, o precipitado de Cu_2S pode ser dissolvido com ácido nítrico concentrado ou ustulado e depois dissolvido, para ser usado novamente como influente na coluna II.

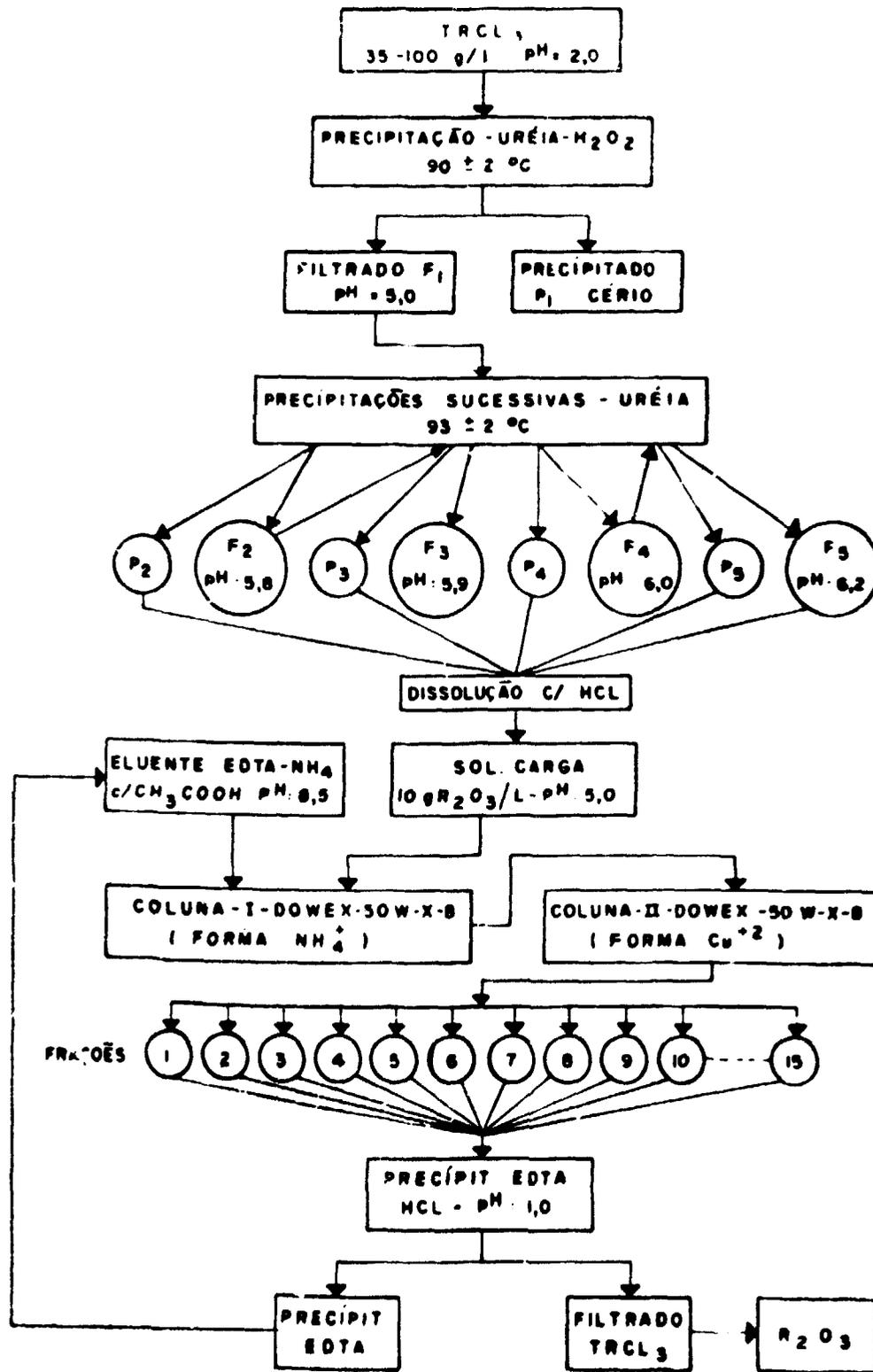


Figura 2

Principais fases da associação dos processos de Precipitação Homogênea e Troca Iônica no fracionamento das TR.

O uso da tiouréia, que apresenta a propriedade de gerar H_2S (como um dos produtos da hidrólise) lentamente, por aquecimento, em substituição ao ácido sulfídrico (H_2S), apresenta várias vantagens: evita os odores desagradáveis de gás sulfídrico quando se usa o H_2S e permite obter precipitados de boa característica de filtração.

II.5 Programação Experimental para Otimização das Condições de Fracionamento.

Foram realizados cerca de 100 experimentos de precipitação homogênea num total de 600 frações, com a finalidade de estabelecer as condições ótimas de precipitação por hidrólise controlada de uréia com o objetivo de separar quantitativamente o cério e obter os hidroxicarbonatos de Ce-IV⁽⁹¹⁾, com pureza mínima de 94% na primeira fração; e obter enriquecimento satisfatório em Nd, Pr e Sm, nas frações seguintes e enriquecimento em La no filtrado final. Fizeram-se, também, experimentos para a verificação da reprodutibilidade do método para diferentes volumes de solução de cloretos de TR. Todos os experimentos de precipitação homogênea foram executados nos seguintes intervalos: volume de solução de $TRCl_3$: 0,5 a 15 litros; concentração: 35 a 150 g R_2O_3/l ; temperatura: 85 a 98°C; e pH: 2,0 a 6,5.

Utilizando-se as frações obtidas pela precipitação homogênea foram realizadas 25 experimentos de fracionamento por troca iônica em colunas com resina catiônica forte, usando-se como eluente EDTA- NH_4 tamponado com ácido acético e Cu^{2+} como íon retentor. Estes experimentos foram programados com o objetivo de estabelecer as condições ótimas de eluição e a obtenção de TR individuais de boa pureza. Finalmente, várias frações obtidas nos experimentos de troca iônica acima descrita, foram combinadas e submetidas a novos fracionamentos nas duas colunas, para alcançar maior pureza.

II.5.1. Precipitação homogênea fracionada por hidrólise de uréia. Enriquecimento das TR no Filtrado (F_1)

A precipitação seletiva do cério foi descrita anteriormente⁽⁹¹⁾.

O filtrado (F_1) da precipitação homogênea fracionada (Figura 2), é aquele no qual foi retirado o cério, apresentando a seguinte composição média: (Tabela 2)

Tabela II
Composição média do filtrado F_1 após retirada do cério

Elemento	% como óxidos
Ce	isento
Nd	31,0
Pr	8,5
Sm	4,5
La	48,0
Y	2,5
Outras TR (Dy,Gd,Ho,Er)	5,5

Removido quantitativamente o cério, prosseguiu-se o fracionamento do filtrado F_1 por precipitação homogênea pela hidrólise de uréia (Figura 2). O objetivo era conhecer a extensão do fracionamento para as outras TR e estudar as melhores condições de sua precipitação. Para isso foram programados experimentos para estudar as seguintes variáveis:

- 1 temperatura de precipitação;
- 2 tempo de precipitação;
- 3 relação uréia/ R_2O_3 e
- 4 efeito da adição parcelada ou global da uréia

Efeito da temperatura de precipitação. Para o estudo da influência da temperatura da hidrólise da uréia para a precipitação dos hidroxicarbonatos das TR, fizeram-se experimentos a partir do filtrado F_1 , variando a temperatura no intervalo de 90-95°C, fixados os seguintes parâmetros:

Volume da solução F_1 : 500 ml, 35 g R_2O_3 /l e pH = 5,0;
 relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa) :4;
 tempo de hidrólise : 4 horas

Os resultados de alguns experimentos estão na tabela 3, onde aparecem os 2º e 3º precipitados. Estas frações foram obtidas adicionando-se uréia ao 1º filtrado F_1 , isento de cério, hidrolizando e separando o precipitado P_2 ; ao filtrado correspondente foi continuada a hidrólise, sem nova adição de uréia, por mais duas horas, obtendo-se o precipitado P_3 .

Tabela III

**Efeito da Temperatura de Hidrólise da Ureia
na Precipitação dos Lantanídeos**

Experimento Nº	Temperatura (°C)	Composição Porcentual					
		2ª fração (P_2)			3ª fração (P_3)		
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃
1	90 ± 1	43,5	11,0	7,0	33,0	9,0	5,5
2	93 ± 1	42,0	11,0	7,5	33,0	10,0	4,5
3	95 ± 1	41,0	12,0	6,0	36,5	11,0	5,5
Solução Original		31,0	8,5	4,5			

Observa-se pelos resultados da Tabela 3, que a variação da temperatura neste intervalo (80-96°C) não influi, sensivelmente, no setor de enriquecimento dos lantanídeos (Nd, Pr e Sm)

Estudo do tempo de precipitação. Os resultados de alguns experimentos préliminares de fracionamento por precipitação homogênea a partir do filtrado F_1 , isto é, depois de removido o cerio, mostraram que foram necessários um total de aproximadamente 10 horas, à temperatura de $93 \pm 2^\circ\text{C}$, para a precipitação de todas as frações (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) até a obtenção de um filtrado final (F_5) quase incolor. A precipitação das TR (lantânio) neste último filtrado exigiria um tempo de hidrólise e uma relação uréia/ R_2O_3 muito elevados, e sem nenhuma vantagem. Com base nestes estudos iniciais, fizeram-se experimentos para verificar a influência do tempo de precipitação no teor de enriquecimento em Nd, Pr e Sm para cada fração.

Os experimentos foram realizados nas seguintes condições:

- tempo de precipitação total: 10 horas
- volume do filtrado F_1 : 500 ml; conc: 35 g R_2O_3 /l e pH = 5,0
- temperatura de precipitação: $93 \pm 2^\circ\text{C}$
- relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 4

O tempo total da hidrólise foi distribuído da seguinte forma: 1 hora para a precipitação de cada uma das seis primeiras frações; 2 horas para precipitar cada uma das duas últimas frações, em virtude de a precipitação destas últimas serem mais difíceis.

O resultado de um experimento padrão realizado nas condições acima descritas encontra-se na Tabela 4.

Tabela IV

Efeito do tempo de hidrólise da uréia na precipitação das TR

Fração nº	R_2O_3 precipitado (%)	Composição Porcentual			tempo (h)
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	
2	8,0	43,0	13,1	7,6	1
3	10,0	42,5	12,8	6,8	1
4	7,5	38,7	10,9	6,2	1
5	7,5	38,6	10,6	6,0	1
6	9,5	34,4	10,1	5,6	1
7	8,0	33,4	9,4	4,7	1
8	7,5	28,4	9,1	4,0	2
9	5,6	27,3	8,0	3,5	2
10	34,5	19,5	5,4	3,0	-

Analisando-se os resultados da tabela 4, observa-se que a diferença entre os teores de enriquecimento em Nd, Pr e Sm, nas frações consecutivas, é pequena, motivo pelo qual reduziu-se o número de frações nos experimentos posteriores.

Programação foi feita para a obtenção de apenas 4 precipitados (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) e um

filtrado final (F_5), conforme o esquema da Figura 2. O tempo total de precipitação foi mantido em 10 horas e distribuídos da seguinte forma: 2 horas para precipitação de cada uma das frações (P_2 , P_3 e P_4) e 4 horas para a fração (P_5).

Estudo do efeito relação uréia/ R_2O_3 Para o estudo da quantidade de uréia requerida na precipitação de todas as frações (P_2 , P_3 , P_4 e P_5), a partir do filtrado F_1 , fizeram-se experimentos variando a quantidade de uréia nas seguintes razões uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 2, 3, 4, 5 e 6. Observou-se que na ausência do cério é necessário uma quantidade de uréia que corresponde 4 a 6 vezes a massa de R_2O_3 contida na solução de partida, para a precipitação das TR nas condições escolhidas anteriormente. Relação uréia/ R_2O_3 menor possibilita a precipitação das TR mas, em tempo muito maior.

Estudo do efeito da adição parcelada ou global da uréia Para o estudo do efeito da adição de uréia foram realizados 10 experimentos paralelos, alguns com adição de toda a uréia no início da precipitação e outras adicionando-se uréia, parceladamente, após a filtração de cada fração.

Estes experimentos realizaram-se nas seguintes condições:

- volume do filtrado F_1 : 500 ml, conc: 35 g R_2O_3 / l e pH = 5
- temperatura de precipitação: $93 \pm 2^\circ C$
- relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 5

Os resultados de dois experimentos realizados nestas condições estão na Tabela 5.

Verificou-se que para a adição de toda a uréia de uma só vez, no início do experimento, tem-se a desvantagem da formação de hidróxidos de TR de constituição gelatinosa, em virtude do grande excesso inicial de uréia. Entretanto, a adição parcelada da uréia, após a filtração de cada precipitado, conduz à formação de hidroxicarbonatos de TR com enriquecimento satisfatório, além de proporcionar melhores condições de precipitação. A prática mostrou que a elevação do pH após cada hidrólise é mais regular quando se faz a adição parcial da uréia. Assim, concluiu-se que para cada relação uréia/ R_2O_3 escolhida, é mais vantajosa a adição parcial da uréia, dividida proporcionalmente de acordo com o número de frações.

A prática mostrou, ainda que até o precipitado P_4 a hidrólise da uréia durante 2 horas permite realizar facilmente a precipitação, mas para a precipitação seguinte são necessárias 4 ou mais horas, com adição total ou parcial da uréia.

II.5.2 Estudo da reprodutibilidade do método.

Estabelecidas as condições de precipitação das TR por hidrólise da uréia, foram programados e realizados alguns experimentos em escala maior, para a verificação da reprodutibilidade do método. Alguns experimentos foram feitos em escala de um quilograma de TR totais, utilizando-se a mesma técnica de precipitação para o cério⁽⁹¹⁾ e para as demais TR, conforme descrito anteriormente, mas escolhendo a adição parcelada da uréia. Para efeito de comparação, a Tabela 6 mostra os resultados de dois experimentos usando 0,5 e 15 litros de solução de "cloretos de TR" e efetuadas nas mesmas condições abaixo discriminadas:

Tabela V

Precipitação Homogênea Fracionada por Hidrólise de Uréia. Efeito da Adição Parcelada ou Global de Uréia.

ADIÇÃO TOTAL DE URÉIA NO INÍCIO								ADIÇÃO PARCELADA DE URÉIA							
FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	URÉIA (g)	Composição Porcentual			pH	TEMPO (h)	FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	URÉIA (g)	Composição Porcentual			pH	TEMPO (h)
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃						Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃		
2 (P ₂)	2,8	85	40,1	10,6	6,8	6,0	2	2 (P ₂)	2,3	35	43,1	11,4	7,1	5,8	2
3 (P ₃)	2,1	—	37,9	10,0	5,8	5,9	2	3 (P ₃)	3,2	20	40,0	10,7	6,5	5,8	2
4 (P ₄)	2,4	—	33,7	9,6	5,2	5,8	2	4 (P ₄)	2,6	20	35,4	11,1	4,5	5,9	2
5 (P ₅)	2,7	—	29,5	8,6	5,0	5,6	4	5 (P ₅)	2,9	10	32,6	9,7	4,3	6,0	4
6 (F ₅)	5,6	—	21,6	5,7	3,9	5,6	—	6 (F ₅)	4,4	—	19,6	5,5	3,4	6,2	—
TOTAL	15,6	85					10		15,4	85					10
SOLUÇÃO INICIAL F ₁			31,0	8,5	4,5	5,0					31,0	8,5	4,5	5,0	

Tabela VI

Precipitação Homogênea Fracionada por Hidrólise de Uréia
Reprodutibilidade do Método para Diferentes Volumes de Soluções de TRCl_3 .

EXPERIMENTO C/0,5 LITROS DE SOLUÇÃO TRCl_3 ; 35 g R_2O_3								EXPERIMENTO C/15 LITROS DE SOLUÇÃO TRCl_3 ; 1050 g R_2O_3							
FRAÇÃO Nº	R_2O_3 pptdo. (%)	Composição Porcentual				UREIA (g)	pH FINAL	FRAÇÃO Nº	R_2O_3 pptdo. (%)	Composição Porcentual				UREIA (kg)	pH FINAL
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	CeO_2					Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	CeO_2		
1	50,0	—	—	—	95,0	70	5,0	1	50,0	—	—	—	95,0	2,0	5,0
2	7,4	43,2	11,4	7,1	—	35	5,8	2	7,0	42,0	11,0	7,0	—	1,0	5,8
3	7,6	39,6	12,5	6,6	—	20	5,9	3	7,0	39,0	10,0	6,0	—	0,5	5,9
4	7,5	33,7	8,6	5,9	—	10	5,9	4	7,0	33,0	9,0	5,0	—	0,3	5,9
5	6,0	27,4	8,4	4,7	—	10	6,0	5	9,0	7,5	7,5	3,5	—	0,2	5,0
6	21,4	19,6	5,5	3,4	—	—	6,2	6	20,0	16,0	6,5	2,0	—	—	6,2
TOTAL	100,0					145		TOTAL	100,0					4,0	
SOLUÇÃO ORIGINAL		19,6	5,3	3,1	48,0			SOLUÇÃO ORIGINAL		18,6	5,3	3,1	48,0		

- concentração de "cloretos de TR": 70 g R_2O_3/l e $pH = 2$
- temperatura de precipitação de Ce: $90 \pm 1^\circ C$
- tempo de hidrólise para a precipitação do Ce: 4 horas
- relação H_2O_2/CeO_2 (massa/massa): 1,5
- água oxigenada: 19% em massa
- temperatura de precipitação dos $TR(OH)_3$: $93 \pm 1^\circ C$
- relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 4
- tempo de hidrólise: total 14 horas, sendo 4 horas para precipitar o Ce; 10 horas para precipitar as outras TR ($P_2 = 2h$, $P_3 = 2h$, $P_4 = 2h$ e $P_5 = 4h$)

Nestes experimentos, manteve-se uma relação (uréia/ R_2O_3) = 4, tendo sido usado, inicialmente, uma relação (uréia/ R_2O_3) = 2 para a precipitação do cério, isto é, no início foram adicionados 50% do total da uréia empregada, e após a remoção do cério foram adicionados os restantes 50% distribuídos em parcelas decrescentes para precipitar as frações P_2 , P_3 , P_4 e P_5 .

Examinando-se os resultados na Tabela 6, verifica-se que os dois experimentos realizados com diferentes volumes (0,5 e 15 litros), conduziram à obtenção de hidroxicarbonatos de TR com aproximadamente o mesmo grau de enriquecimento em Ce, Nd, Pr e Sm. Como conclusão, pode-se afirmar que, mantidas as condições de precipitação, são obtidos produtos com aproximadamente os mesmos conteúdos em Ce, Nd, Pr e Sm, isto é, o fracionamento por hidrólise de uréia é reprodutível para volumes (massas) maiores.

II.5.3 Fator de enriquecimento nas diversas frações obtidas por precipitação com uréia.

Calcularam-se os fatores de enriquecimento a partir dos resultados de 5 experimentos realizados nas mesmas condições, com volume 500 ml de "cloretos de TR". Os cálculos foram feitos levando em consideração o valor médio, e em relação à composição inicial dos concentrados de "cloretos de TR".

As composições médias das várias frações em 5 experimentos e os seus respectivos fatores de enriquecimento em Nd, Pr, Sm e La estão na Tabela 7. A primeira fração é o precipitado de hidroxicarbonato de Ce IV, com teor de 95% em CeO_2 ⁽⁹¹⁾. As demais frações são misturas de hidroxicarbonatos de TR, enriquecidos em Nd, Pr e Sm cujos fatores de enriquecimento caem gradativamente com o fracionamento, com exceção para o La que apresenta fator de enriquecimento crescente com o fracionamento. A última fração (filtrado F_5) é enriquecida em La, com teor médio de 70% em La_2O_3 .

A composição porcentual dos óxidos de (La + Y e outras TR) nestas frações foi estimada, fazendo-se os cálculos das diferenças, a partir dos resultados conhecidos de Ce, Nd, Pr e Sm.

Uma das maiores dificuldades encontradas na realização deste trabalho foi exatamente o controle analítico. As determinações dos elementos La, Y, Gd, por exemplo, só puderam ser feitas por via espectrográfica. Assim, a fração 6 que corresponde ao filtrado final F_5 , foi analisada por espectrografia de emissão óptica apresentando as seguintes composições (em óxidos): La \cong 70%; Pr \cong 8%; Nd \cong 15%; Sm \cong 2%; Eu \cong 0,08%; Gd \cong 0,2%; Dy \cong 0,3% e Y \cong 2,0%.

Tabela VII

Composição Média e os Fatores de Enriquecimento das Frações: P₁, P₂, P₃, P₄, P₅, e F₅

FRAÇÃO Nº	COMPOSIÇÃO PORCENTUAL (MÉDIA)					FATOR DE ENRIQUECIMENTO				
	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	La ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ e outras TR	Ce	Nd	Pr	Sm	La e Y e outras TR
1 (P ₁)	95	—	—	—	—	2,0	—	—	—	—
2 (P ₂)	—	43,0	11,0	7,0	35 ± 5	—	2,3	2,1	2,3	1,6
3 (P ₃)	—	39,0	10,5	6,5	40 ± 5	—	2,1	2,1	2,1	1,8
4 (P ₄)	—	33,5	8,5	5,5	45 ± 5	—	1,8	1,6	1,8	2,0
5 (P ₅)	—	27,5	8,0	5,0	55 ± 5	—	1,5	1,5	1,6	2,5
6 (P ₆)	—	18,0	5,5	3,0	70 ± 5	—	1,0	1,0	1,0	3,2
SOLUÇÃO INICIAL	48	18,6	5,3	3,1	22 ± 5					

II.5.4. Preparação dos concentrados de TR para os experimentos de fracionamento por troca iônica.

Uma vez estabelecidas as condições de precipitação das várias frações e verificada a reprodutibilidade do método, foram preparadas algumas soluções, a partir dos concentrados enriquecidos em Nd, Pr, Sm e La, provenientes do fracionamento por hidrólise de uréia, para servirem como influente nos experimentos de troca iônica

Para a preparação das soluções de alimentação para as colunas de troca iônica foram feitos fracionamentos com 15 litros de "cloretos de TR" seguindo a técnica já descrita. Os resultados de um experimento padrão estão na Tabela 8.

Tabela VIII

Composição Típica dos Concentrados de TR Obtidos por Precipitação Homogênea e Destinados ao Fracionamento por Troca Iônica

FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	COMPOSIÇÃO PORCENTUAL				UREIA (kg)	TEMPERATURA (°C)	pH FINAL
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	CeO ₂			
1 (P ₁)	490	—	—	—	95,0	2,00	91 ± 1	5,0
2 (P ₂)	70	42,0	11,0	6,7	—	1,00	93 ± 2	5,8
3 (P ₃)	70	38,8	10,4	6,0	—	0,50	93 ± 2	5,9
4 (P ₄)	75	33,2	9,3	5,0	—	0,25	93 ± 2	6,0
5 (P ₅)	90	27,5	7,8	4,0	—	0,25	93 ± 2	6,0
6 (F ₅)	140	16,5	6,8	2,0	—	—	—	6,2
TOTAL	935					4,00		
SOL. ORIGINAL		18,6	5,3	3,1	48,0			

Os concentrados de TR correspondentes aos precipitados (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) e o filtrado (F_5), todos praticamente sem cério, foram utilizados como solução influente nos experimentos de troca iônica. Os precipitados foram dissolvidos com ácido clorídrico e as soluções obtidas foram diluídas para se ter uma concentração final de 10 g/l em TR. O filtrado F_5 , depois de analisado para se conhecer o conteúdo das TR, foi precipitado com hidróxido de amônio a quente, filtrado e lavado com NH_4OH diluído. O precipitado foi dissolvido com ácido clorídrico e a solução diluída para se ter uma concentração final de 10 g/l em TR. Todos os influentes das colunas estavam com pH 3,0 a 5,0.

Experimentos feitos usando diretamente o filtrado F_5 ajustado para 10 g/l em TR e pH 3,0 a 5,0 como influente para as colunas de resinas mostraram que a retenção dos lantanídeos era muito baixa. Daí a necessidade de precipitação prévia dos hidróxidos e em seguida a dissolução destes com ácido clorídrico, como descrito antes.

11.6 Fracionamento dos lantanídeos (frações P_2 , P_3 , P_4 , P_5 e F_5) por troca iônica.

Os experimentos de separação individual de lantanídeos por troca iônica foram realizados com base nos trabalhos desenvolvidos por Spedding e colab.^(60,72) e Brunisholz⁽¹⁰⁾, utilizando-se o sistema de duas colunas com resina catiônica forte, a primeira parcialmente carregada com a mistura de TR e a segunda parcialmente carregada com o íon cisalhador (cobre). Como eluente, escolheu-se o sal de amônio do ácido EDTA, cujas condições (pH, concentrações e presença de ácido acético como tampão) foram estudadas, procurando uma otimização.

Para a separação das TR individuais foram realizados 25 experimentos de troca iônica, partindo-se dos concentrados obtidos por precipitação homogênea. Foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: concentração da solução carga: 10 g R_2O_3/l e pH 3,0 a 5,0; e velocidade de eluição: $0,6 \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min.}^{-1}$.

11.6.1 Estudo das condições de eluição.

Carregadas as duas colunas como já descrito, e não se apresentando nenhum problema na fixação dos lantanídeos e do cobre nas colunas I e II, respectivamente, passou-se a estudar sistematicamente a eluição. Essa preocupação se justificava, pois em experimentos prévios notou-se a ocorrência de intensa precipitação nas colunas.

Na determinação das condições ótimas de eluição para a separação das TR individuais fizeram-se os estudos das seguintes variáveis:

1. Eluição com a solução de $EDTA \cdot NH_4$ não tamponado;
2. Eluição com solução de $EDTA \cdot NH_4$ tamponado com ácido acético;
3. concentração do EDTA no eluente;
4. concentração do ácido acético no eluente e
5. pH do eluente $EDTA \cdot NH_4$.

Eluição com solução de $EDTA \cdot NH_4$ não tamponado. Para o estudo das condições de eluição no fracionamento das TR foi feito um experimento preliminar utilizando-se o eluente $EDTA \cdot NH_4$ sem tampão, usando-se como solução influente a fração P_2 obtida por precipitação homogênea.

Para isso, carregaram-se aproximadamente 75% da capacidade da primeira coluna com íons de TR³⁺ (60 g R₂O₃) e a segunda coluna foi carregada com 120 g de Cu²⁺. Eluiu-se com uma solução de EDTA·NH₄ com concentração de 20 g/l, pH=8,5 e com velocidade de eluição de 0,6 ml cm⁻² min⁻¹. À medida que a solução de EDTA NH₄ ia se difundindo na resina carregada com íons de TR, observou-se a formação de precipitados brancos que causou uma redução na velocidade de eluição, chegando a reduzir para 0,1 ml. cm⁻² min⁻¹. Os precipitados formados eram muito densos e pouco solúveis no próprio eluente. Para a dissolução destes precipitados na própria coluna foram gastos cerca de 40 litros de eluente, o que corresponde cerca de 5 vezes ao volume da solução carga. Os eluídos foram recolhidos em frações de 1000 ml, aparecendo intensamente cobre até 15 litros; as outras frações, contendo as TR, eram ainda levemente azuladas, contaminadas com cobre.

As frações contendo as TR e EDTA, num total de 60, e volume de 500 ml cada uma, eram muito diluídas em TR (cerca de 2 g/l em R₂O₃) e foram tratadas para a separação do EDTA, e as TR recuperadas com ácido oxálico, em seguida transformadas em óxidos, dissolvidos em HCL e analisadas. A análise revelou que o fracionamento conseguido era insuficiente. Isso foi devido à precipitação do ácido EDTA livre ou à precipitação de sais de cobre e TR com EDTA dentro da coluna, requerendo excessivo volume de eluente para dissolver os precipitados. As primeiras frações do eluído tinham pH em torno de 6,0 e com o decorrer da eluição o pH foi caindo gradativamente até atingir um valor próximo de 2,5 onde ocorre a precipitação (setima fração, volume do eluído=7 litros). A partir da oitava fração o pH vai subindo e ao terminar a eluição do cobre o pH já é em torno de 4,0. As frações contendo as TR têm o pH crescente e ao terminar a eluição o pH é aproximadamente 8,0.

Eluição com solução de EDTA-NH₄ tamponado com ácido acético. Com o objetivo de evitar o problema da precipitação nas colunas e manter o pH constante durante a eluição, efetuou-se um experimento baseado no trabalho de Brunisholz⁽¹¹⁾, usando-se eluente EDTA NH₄ tamponado com ácido acético. As condições de experimento foram:

eluente: EDTA NH₄, 20 g EDTA/l, pH=8,5 e 0,2 M em ácido acético;
 velocidade de eluição: 0,6 ml cm⁻² min⁻¹;
 coluna I (forma NH₄⁺): carga = 60 g R₂O₃ e
 coluna II (forma NH₄⁺): carga = 120 g Cu²⁺

Observou-se durante este experimento que não houve a formação de precipitado nas colunas e o pH dos eluídos se manteve constante em torno de 4,7. Todo o cobre foi eluído em 5 frações de um litro cada uma. Os eluídos de TR foram recolhidos em 11 frações, sendo a primeira de coloração azulada, contendo ainda, íons de cobre II; a segunda quase incolor, enriquecida em Sm; seguidas de frações de cor violeta (Nd), frações de cor verde (Pr) e as frações finais incolores (La).

Os resultados deste experimento estão na tabela 9, onde se pode observar que o uso de eluente tamponado, além de resolver o problema da precipitação na coluna, conduz à obtenção de frações de concentrados de TR, cujas concentrações são maiores do que a solução de carga. O enriquecimento foi satisfatório em Nd, Pr e Sm. As últimas frações, incolores, contêm TR de massa atômica média 138,4, valor este bem próximo do La (138,9). A partir deste valor, pode-se estimar a composição destas frações como tendo teor acima de 95% em La. As frações de 8 a 11 (tabela 9) contêm aproximadamente 7% do total de La contido nas TR originais, com

as quais foram iniciados os fracionamentos por hidrólise de uréia. Nas frações 9, 10 e 11, o teor de La passou de aproximadamente 30% para 95%.

Calculou-se também a perda no processo de troca iônica fazendo-se o balanço material dos óxidos de TR. Verificou-se que a perda neste experimento foi de cerca de 5%.

Tabela IX

**Separação de TR Individuais por Meio de Resina Trocadora de Ions.
Efeito do Eluente Tamponado: EDTA-NH₄ 20 g/l, H₃COOH 0,2 M, pH = 8,5**

ELUIDO			OXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PORCENTUAL			MASSA ATÔMICA
FRAÇÃO Nº	ml	pH	g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	
1	500	4,8	4,68	2,34	0,9	—	—	
2	500	4,8	11,18	5,59	54,0	7,0	—	
3	500	4,7	11,86	5,93	7,5	55,0	—	
4	500	4,7	13,90	6,95	0,2	98,0	—	
5	500	4,7	14,36	7,18	—	96,8	0,3	
6	300	4,7	12,97	3,89	—	85,6	16,0	
7	500	4,7	14,14	7,07	—	14,3	84,8	
8	500	4,7	10,90	5,45	—	0,5	7,4	
9	500	6,0	11,90	5,95	—	—	0,2	138,4
10	500	7,0	10,80	5,40	—	—	0,2	138,4
11	1000	7,5	1,90	1,90	—	—	—	138,4
TOTAL	5800			57,65				
Solução carga (2ª fração, P ₂ , Figura 4) — não detectado					6,7	42,0	11,1	ca 30

Efeito da Concentração do Ácido Acético no Eluente. No estudo da influência da concentração do ácido acético no eluente para a separação das TR fizeram-se experimentos variando-se a concentração no intervalo de 0,1 a 0,2 moles de ácido acético por litro de eluente (EDTA-NH₄) e mantendo constantes os outros parâmetros (concentração, pH, velocidade de eluição).

Com o eluente contendo 0,1 M em ácido acético houve formação de pequenas quantidades de precipitado durante a eluição. Este precipitado foi dissolvido com relativa facilidade ao continuar a eluição. Entretanto, nas eluições feitas com solução de EDTA-NH₄ ajustada para 0,2 M em ácido acético não houve formação de precipitados na coluna. O mesmo resultado se obteve com 0,15 M em ácido acético. Nos experimentos posteriores, por questão de economia, usou-se EDTA NH₄ tamponado com 0,15 M em ácido acético.

Efeito da Concentração de EDTA no Eluente Para o estudo do efeito da concentração do

EDTA no eluente, fizeram-se experimentos variando-se a concentração do EDTA no intervalo de 10 a 20 g/l, mantendo os outros parâmetros constantes (pH, conc de CH_3COOH , velocidade de eluição) Usando-se EDTA 10 g/l, verificou-se que os eluidos eram muito diluídos, com concentração de TR duas vezes menor do que a solução de carga. Todavia, as eluições feitas com eluente de concentração acima de 15 g/l conduziram à obtenção de eluidos com a concentração de TR superiores às do influente. A prática mostrou que os eluentes nas concentrações de 15 e 20 g/l dão os mesmos resultados. Os experimentos daqui para diante foram feitos com eluente de 15 g/l

Efeito do pH do eluente. O estudo do pH do eluente na separação das TR foi realizado com base nos trabalhos de Powell⁽⁶²⁾ e Lories e Lenoir⁽⁴³⁾, variando-se o pH do eluente no intervalo de 6 a 9,5 e mantendo-se constantes os outros parâmetros:

- eluente: EDTA NH_4 15 g/l tamponado com ácido acético 0,15 M;
- concentração do influente : 10 g/l em R_2O_3 ;
- velocidade do influente e do eluente: $0,6 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$

Para isso, fez-se, inicialmente, um experimento utilizando-se o eluente com pH = 6,0. Observou-se uma certa dificuldade na eluição do cobre, tendo-se como consequência quase todas as frações de TR acompanhadas de cobre; além disso, os eluidos tinham baixa concentração de TR, cerca de duas vezes menor do que na solução de carga. Em seguida, fez-se um experimento com o eluente a pH = 6,5, verificando-se que não houve problema na eluição; entretanto, a concentração de TR no eluido era cerca de 1,5 vezes menor do que na solução de carga.

Outros experimentos foram realizados como eluente nos pH: 7,5 - 8,5 - 8,7 - 9,0 e 9,5.

Nos experimentos realizados com pH acima de 8,7 verificou-se que houve formação de um precipitado azul escuro na segunda coluna, provavelmente de hidróxidos de TR e cobre, causando uma redução na velocidade de eluição e tendo-se, como consequência, todas as frações de TR acompanhadas de cobre. Eluente com pH 9,0 e 9,5 quase impossibilita a eluição, pelo volume de precipitado que se forma nas duas colunas.

Os experimentos feitos com eluente de pH próximo a 8,5 foram os que melhores condições de eluição apresentaram, obtendo-se eluidos de TR com concentração satisfatória, cerca de 10 g/l em R_2O_3 , valor este que corresponde à concentração da solução de carga.

A tabela 10 indica os volumes do eluente gasto para eluir o cobre e a TR, em função do pH.

11.6.2 Aplicação da técnica iônica no fracionamento dos concentrados de TR obtidos por precipitação homogênea

Uma vez estudadas as condições de eluição, fizeram-se experimentos de separação das TR individuais, aplicando-se a técnica de troca iônica já descrita nos experimentos anteriores, utilizando-se como solução carga as frações obtidas por precipitação homogênea com uréia. Estas frações (Figura 2), numeradas de 2 a 6, são os precipitados (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) e o filtrado final (F_5), respectivamente, já isentos de cério, cujas composições se acham na tabela 8.

Tabela X
Volume de EDTA para Eluir o Cu e as TR, em Função do pH do Eluente
TR: 50 g R₂O₃ e cobre 50 g Cu²⁺

Experimento	Eluente				Observações
	pH	volume total (1)	para eluir Cu (1)	para eluir TR (1)	
1	6,0	20	10	10	Cu em todas frações
2	6,5	16	8	8	Primeiras frações de TR com algum Cu
3	7,5	14	7	7	Bem sucedida
4	8,5	10	5	5	Bem sucedida
5	8,7	10	5	5	Primeiras frações de TR com algum Cu
6	9,0	interrompida	—	—	Precipitação na coluna-II
7	9,5	interrompida	—	—	precipitação nas duas colunas (I e II)

Estes experimentos foram realizados nas condições abaixo:

- eluente: EDTA NH₄ 15 g/l, 0,15 M em CH₃COOH e pH = 8,5;
- carga de TR na coluna I: 70 g em R₂O₃;
- carga de Cu na coluna II: 70 g de Cu-II;
- velocidade de eluição: 0,6 ml. cm⁻². min⁻¹.

Os resultados estão nas Tabelas 11 e 12 e na Figura 3. A Tabela 11 mostra os resultados dos fracionamentos por troca iônica efetuados a partir das soluções provenientes da dissolução dos precipitados P₂ e P₃; a Tabela 12 mostra os resultados P₄ e P₅. A Figura 3 representa um fracionamento padrão por troca iônica, nas condições deste trabalho, para o filtrado final F₅. Pode-se observar que nestes experimentos de fracionamento por troca iônica obtiveram-se algumas frações com teor em Nd > 95%, outras frações enriquecidas em Pr e Sm; as últimas frações com teor de La > 95%. A composição do La nas últimas frações eluídas foi estimada a partir da massa atômica média determinada complexometricamente

A Figura 3 mostra as curvas de eluição no fracionamento do filtrado final F₅ obtido pela precipitação com uréia, onde se pode observar que as últimas frações são altamente enriquecidas em La. A curva de eluição para o Lantânio na Figura 3 foi construída calculando-se o La pela diferença. A Tabela 13 mostra a análise espectrográfica semiquantitativa destas frações enriquecidas em La.

Tabela XI

Fracionamento dos Concentrados P₂ e P₃ por Meio de Resina Trocadora de Ions
 Eluente EDTA-NH₄ 15 g/l Tamponado com CH₃COOH: 0,15 M, pH = 8,5 e Cu²⁺ como Ion Retentor

FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₂							FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₃						
FRAÇÃO Nº	OXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PORCENTUAL				FRAÇÃO Nº	OXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PORCENTUAL			
	g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃
1	3,64	3,64	1,0	—	—		1	3,42	3,42	2,5	—	—	
2	11,20	5,60	54,2	7,8	—		2	11,82	5,91	41,9	5,8	—	
3	13,80	6,90	7,3	58,0	—		3	12,28	6,14	14,4	78,4	—	
4	13,90	6,95	0,9	98,0	—		4	12,70	6,85	—	97,4	0,9	
5	12,36	6,18	—	97,0	0,2		5	13,80	6,90	—	83,2	16,4	
6	13,78	6,89	—	85,0	12,6		6	12,40	6,20	—	25,1	58,1	
7	12,14	6,07	—	13,0	84,1		7	12,80	6,40	—	1,8	4,6	≅ 90
8	12,90	6,45	—	0,2	7,2	≅ 90	8	13,00	6,50	—	0,4	0,2	> 95
9	12,80	6,40	—	—	0,1	> 95	9	12,26	6,13	—	0,2	0,1	> 95
10	10,40	5,20	—	—	—	> 95	10	11,90	5,95	—	—	—	> 95
11	3,90	3,90	—	—	—	> 95	11	3,10	3,10	—	—	—	> 95
TOTAL		64,20					TOTAL		63,50				
SOLUÇÃO INFLUENTE			6,7	42,0	11,0	ca. 30%	SOLUÇÃO INFLUENTE			6,0	38,8	10,4	ca. 35%

— não detectado.

Tabela XII

Fracionamento dos Concentrados P₄ e P₅ por Meio de Resina Trocadora de Iões
 Eluente EDTA NH₄, 15 g/l Tamponado com CH₃COOH: 0,15 M, pH = 8,5 e Cu²⁺ como Íon Retentor

FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₄							FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₅						
FRAÇÃO Nº	ÓXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PORCENTUAL				FRAÇÃO Nº	ÓXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PORCENTUAL			
	g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃
1	2,90	2,90	7,6	—	—		1	3,20	3,20	7,1	0,7	—	
2	6,26	3,13	39,7	30,8	—		2	11,96	5,98	34,9	16,8	—	
3	12,30	6,15	4,0	96,0	—		3	12,60	6,30	22,1	62,0	—	
4	16,66	8,33	2,2	92,7	3,0		4	13,60	6,80	2,5	95,5	1,1	
5	14,04	7,02	—	59,5	40,3		5	12,94	6,47	0,1	72,2	26,3	
6	13,88	6,97	—	12,0	67,3		6	13,12	6,56	—	37,2	64,4	
7	14,12	7,12	—	1,0	32,0		7	12,44	6,22	—	13,4	27,8	
8	13,80	6,90	—	0,2	2,2	≅ 90	8	12,30	6,15	—	1,1	5,1	≅ 90
9	14,66	7,33	—	—	—	> 95	9	11,14	5,57	—	0,2	0,2	> 95
10	11,16	5,58	—	—	—	> 95	10	10,68	5,34	—	—	—	> 95
11	2,25	2,25	—	—	—	> 95	11	5,01	5,01	—	—	—	> 95
TOTAL		63,70					TOTAL	63,60					
SOLUÇÃO INFLUENTE			5,0	33,3	9,3	ca. 40%	SOLUÇÃO INFLUENTE			4,0	27,5	7,8	ca. 45%

— não detectado

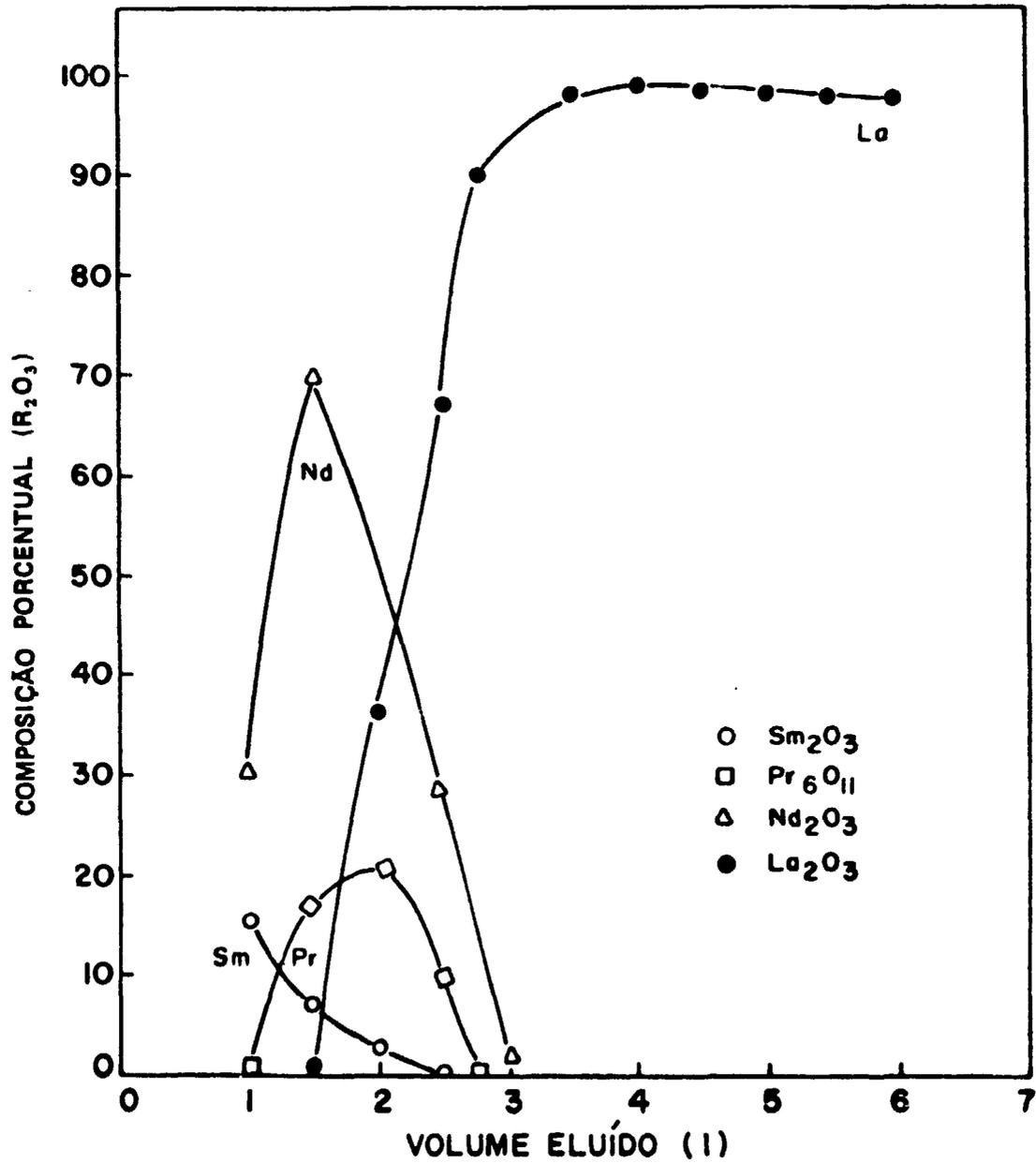


Figura 3

Fracionamento do filtrado (F₅) obtido por precipitação homogênea fracionada
 Eluente EDTA-NH₄ 15 g/l, tamponado com CH₃COOH 0,15 M,
 pH = 8,5 e Cu²⁺ como íon retentor.
 Composição do influente: 16,3% em Nd₂O₃, 5,3% em Pr₆O₁₁,
 3,1% em Sm₂O₃ e 70% em La₂O₃.

Tabela XIII

Análise Espectrográfica Semiquantitativa das Frações Obtidas pela Técnica de Troca Iônica Usando O Filtrado F₁ como Influyente. Eluente: EDTA-NH₄ 15 g/l, Tamponado com CH₃COOH 0,15 M, pH = 8,5 e Cu²⁺ ion Retentor.

Fr	La*	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y
4	≅ 50	≅ 23	≅ 26	≅ 0,5	≅ 0,08	≅ 0,2	≅ 0,6	≅ 0,4
5	≅ 98	≅ 0,6	≅ 0,6	≅ 0,1	≅ 0,02	≅ 0,03	< 0,2	< 0,3
6	≅ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≅ 0,02	≅ 0,02	< 0,2	< 0,3
7	≅ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≅ 0,02	≅ 0,02	< 0,2	< 0,3
8	≅ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≅ 0,02	≅ 0,02	< 0,2	< 0,3
9	≅ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≅ 0,02	≅ 0,02	< 0,2	< 0,3
Solução Carga	≅ 70	≅ 8	≅ 15	≅ 2	≅ 0,08	≅ 0,2	≅ 0,3	≅ 2,0

*Determinou se o lantânio por diferença

II 6.3 Aplicação da técnica de troca iônica na separação das TR. Refracionamento dos concentrados de Nd, Pr e Sm.

Fez se a combinação de várias destas frações obtidas nos experimentos descritos no item anterior, obtendo se os concentrados enriquecidos em Nd, Pr e Sm Estes concentrados foram submetidos a novo fracionamento nas colunas e usando as mesmas condições de eluição, já descritas

Os resultados de alguns destes experimentos estão representados nas Figuras 4, 5 e 6 Obtiveram se Nd e Pr com alta pureza (99%) e Sm com 90% No refractionamento do concentrado de Sm notou se uma certa dificuldade, em virtude das constantes de estabilidade dos complexos de EDTA com as TR adjacentes ao Sm terem valores bem próximos

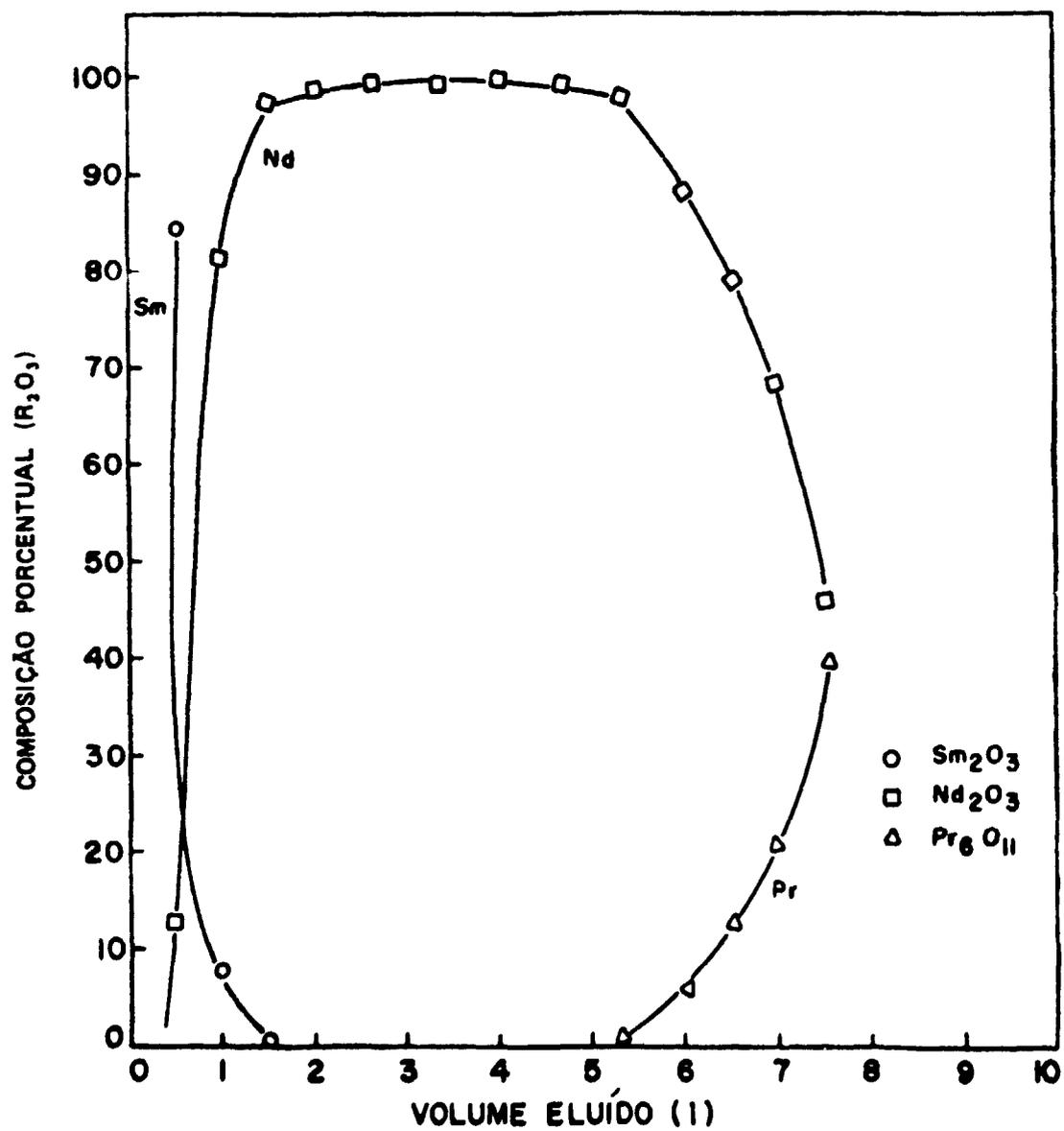


Figura 4

Refração do concentrado de neodímio proveniente da combinação de várias frações obtidas por troca iônica.
Composição do influente: 79,1% em Nd_2O_3 , 1,4% em Pr_6O_{11} e 6,5% em Sm_2O_3 .

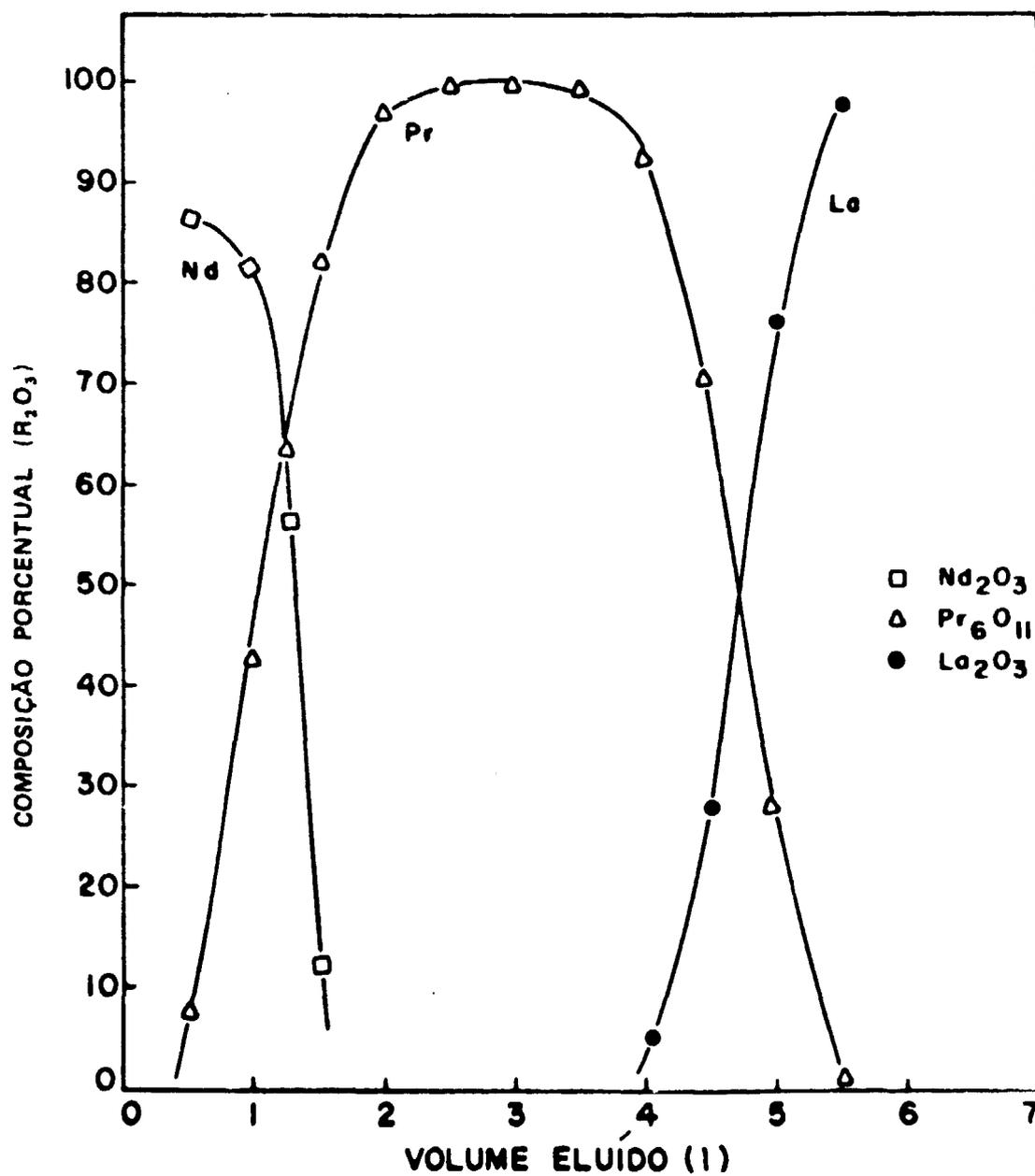


Figura 5

Refração do concentrado de praseodímio proveniente da combinação de várias frações obtidas por troca iônica.

Composição: 26,3% em Nd_2O_3 , 60,1% em Pr_6O_{11} e 0,3% em Sm_2O_3 .

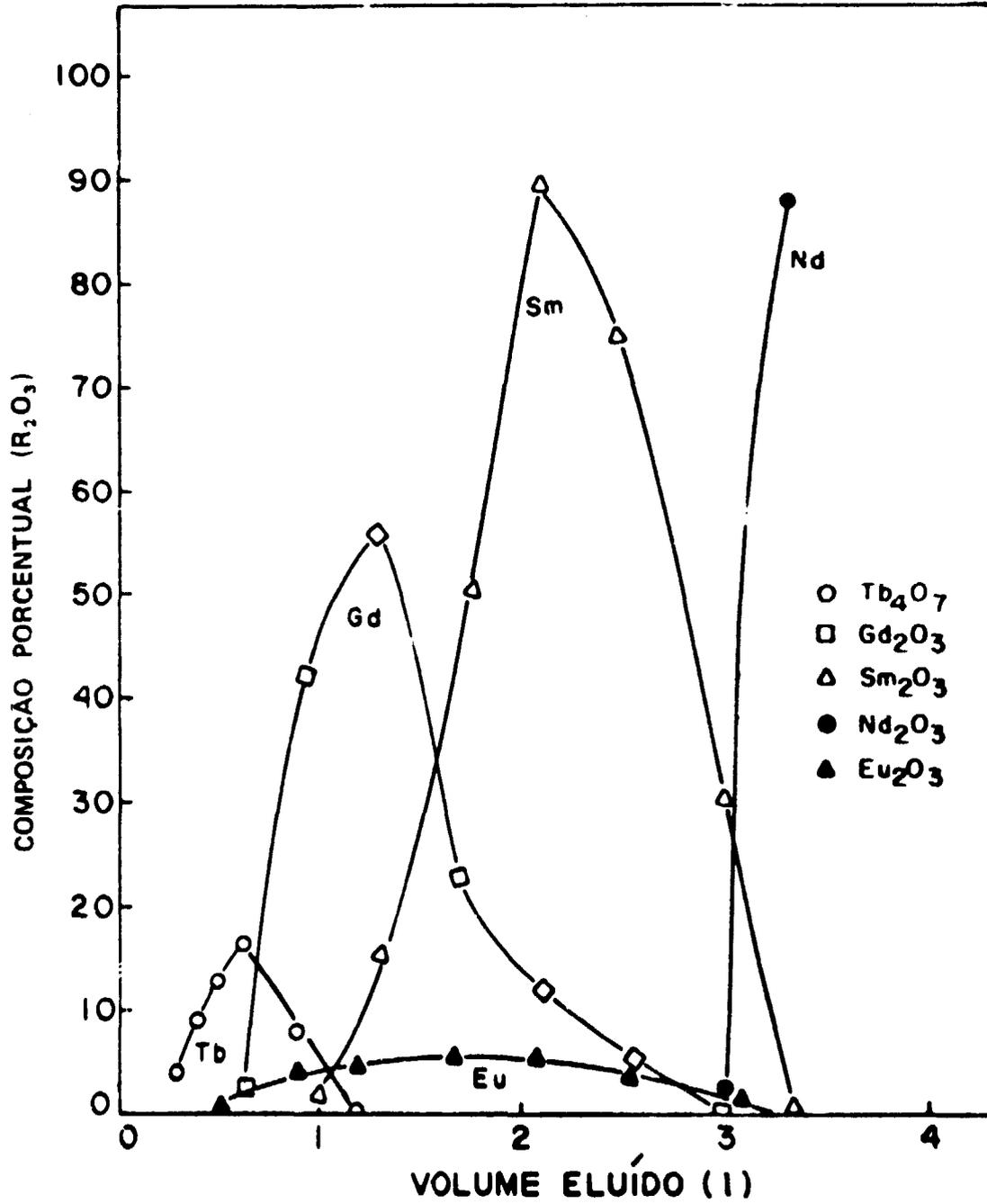


Figura 6

Refracionamento do concentrado de samário proveniente da combinação de varias frações obtidas por troca iônica
 Composição do influente: 14,3% em Nd₂O₃, 3,3% em Pr₆O₁₁ e 30,0% em Sm₂O₃.

III Discussão e Conclusões

Levou-se em consideração, para a realização deste trabalho, a existência de uma indústria de obtenção de TR em funcionamento no País, exportando quase toda sua produção na forma de "cloretos de TR". A maior ênfase nesta pesquisa foi dada no sentido de se conseguir frações enriquecidas dos elementos mais abundantes na monazita brasileira, isto é, Ce, Nd, Pr, Sm, La e Y. Este objetivo principal foi conseguido por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e de cromatografia de troca iônica, usando-se os cloretos de TR diretamente como fornecidos pela Usina Santo Amaro (USAM-NUCLEBRAS), São Paulo.

A programação experimental foi seguida, com êxito, nas suas três etapas:

- 1 precipitação seletiva do cério por hidrólise de uréia na presença de água oxigenada⁽⁹¹⁾;
- 2 enriquecimento conjunto das TR (Nd, Pr, Sm e La) por hidrólise controlada da uréia;
- 3 separação individual das TR por cromatografia de troca iônica.

O enriquecimento prévio das TR em grupos, pelo fracionamento por meio da hidrólise da uréia aqui descrito, permitiu o uso direto dos "cloretos de TR" sem passar por operações de precipitação-dissolução (como a técnica mais freqüentemente explorada de precipitação dos hidróxidos, secagem ao ar para oxidação do cério e redissolução seletiva das demais TR) e possibilitando ainda a exploração da diferença de basicidade das várias TR para obtenção de concentrados ricos em diversos lantanídeos. Embora alguns poucos trabalhos fossem publicados fazendo uso da precipitação homogênea fracionada das TR por hidrólise da uréia, apenas alguns miligramas eram usados e mesmo assim para poucos lantanídeos na mesma mistura sintética. Nenhum trabalho envolvendo todas as TR em mistura foi publicado para aplicação tecnológica da precipitação homogênea com uréia. Esta possibilidade existe e ficou demonstrada neste trabalho.

Por outro lado, um grande número de trabalhos foi publicado sobre a separação individual de TR por cromatografia de troca iônica, inclusive em escala industrial⁽⁴⁰⁾. Ficou demonstrado neste trabalho que a associação das duas técnicas, precipitação homogênea com uréia e troca iônica, pode conduzir a bons resultados para a obtenção de TR individuais de pureza acima de 95%. Ficou também demonstrada a vantagem da precipitação com uréia na obtenção de produtos de fácil filtração, com o uso de equipamentos simples, a técnica permitindo um controle muito simples de operação por meio do controle da temperatura. Em contrapartida, tem a restrição de promover apenas um enriquecimento conjunto de certas TR em grupos. Por outro lado, a troca iônica tem a vantagem de permitir a obtenção de lantanídeos individuais de grande pureza, com baixo consumo de mão de obra, embora apresente a desvantagem de ser um processo lento.

O primeiro elemento separado com relativa facilidade, foi o cério, por precipitação pela hidrólise da uréia na presença de água oxigenada⁽⁹¹⁾.

Retirado o cério, as outras TR foram obtidas por hidrólise da uréia na ausência de água oxigenada, distribuídas em cinco grupos: quatro precipitados e um filtrado final. Embora não fosse nosso objetivo principal comparar a eficiência do fracionamento e do enriquecimento de

certas terras em grupos por meio da hidrólise da ureia, com outras técnicas de fracionamento (como hidróxidos com NH_3 , sulfatos duplos, nitratos duplos, cromatos), ficou evidenciado que o fracionamento com ureia permite enriquecimento satisfatório. Este foi conseguido explorando-se a gradação na basicidade das TR e a facilidade do controle da hidrólise da ureia e do pH de precipitação.

A prática permitiu concluir que no fracionamento com ureia não era conveniente um grande número de frações, estas sendo limitadas a cinco precipitados, o primeiro contendo todo o cério, os quatro últimos contendo quase todas as TR e o La aparecendo na última fração, que é o filtrado final. Esta distribuição apresentou a vantagem de retirar todo o cério no início do fracionamento, obter quatro frações com enriquecimento variado em Nd, Pr e Sm; e um filtrado concentrado em La. Isso facilitou o fracionamento nas colunas de troca iônica dada a conveniência de terem sido retirados os dois elementos de maior presença nas TR da monazita: cério e lantânio.

Foi considerada uma redução maior do número de frações de modo a obter todo o cério na primeira fração, as demais TR (exceto o La) num segundo precipitado e, finalmente, todo o La no último filtrado. Os experimentos visando a este objetivo foram realizados com êxito. A primeira fração de hidroxicarbonatos de Ce IV foi separado como descrito em⁽⁹¹⁾; o segundo precipitado foi obtido com aquecimento do filtrado F_1 , durante 10 horas à temperatura de $93 \pm 2^\circ\text{C}$. A composição média deste precipitado foi: 35% em Nd_2O_3 , 11% em Pr_6O_{11} e 5% em Sm_2O_3 e o filtrado final com cerca de 80% em La_2O_3 , valor este superior ao resultado dos experimentos com maior número de frações (seis frações, sendo o filtrado final com 70% de La_2O_3). O segundo precipitado, após o tratamento, foi submetido à operação de troca iônica, obtendo-se eluídos com 99% em Nd_2O_3 e 90% em Pr_6O_{11} .

Ficou também demonstrado que no fracionamento com ureia é mais vantajosa a adição parcelada da quantidade total de ureia requerida para a separação em grupos, após cada filtração, em vez de adicioná-la toda no início da operação. As vantagens da primeira opção ficaram claras. A programação experimental permitiu concluir que, uma vez removido o cério, as melhores condições de precipitação fracionada das demais TR são:

"clorretos das TR" (filtrado F_1): aprox. 35 g R_2O_3 /l e pH = 5;
 relação ureia/ R_2O_3 (massa/massa): 4, adicionada parceladamente;
 temperatura de hidrólise: $90-95^\circ\text{C}$;
 tempo total de hidrólise: 10 horas, sendo 2 + 2 + 2 + 4, para P_2 , P_3 , P_4 e P_5 , respectivamente.

A separação individual das TR foi feita por cromatografia de troca iônica com relativa facilidade, uma vez que foram usados concentrados isentos de cério e com baixo teor de La, os maiores constituintes das TR da monazita, graças ao fracionamento por hidrólise da ureia. Foi usada a técnica das duas colunas, escolhendo-se o cobre como íon retentor. Vários pesquisadores têm experimentado e indicado outros elementos retentores, a saber, o zinco, o cádmio e o ferro; uma das razões apontadas para esta escolha é o fato de o complexo Cu-EDTA ser dificilmente rompido para a recuperação do EDTA; isso é conseguido por precipitação do sulfeto de Cu com H_2S , cuja técnica é desagradável e incômoda. Neste trabalho o problema quase não existiu, tendo sido contornado pela precipitação do Cu_2S por hidrólise da tiouréia⁽¹⁾, com várias vantagens: não há cheiro de sulfidreto, permite obter precipitados densos

de boas características de filtração e ainda, por ser a tiouréia um produto comercial de fácil aquisição. O sulfeto de cobre pode ser reaproveitado sendo dissolvido com HNO_3 concentrado ou ustulado e dissolvido com ácidos para ser reusado como influente na segunda coluna.

Desempenho satisfatório nas colunas de troca iônica foi alcançado: pela presença de ácido acético como tampão, pela escolha da concentração do EDTA e o pH do eluente. Com o uso de ácido acético em baixa concentração no eluente, evitou-se precipitação dentro das colunas, sem alterar a eficiência do fracionamento. A escolha da concentração do EDTA e o pH do eluente possibilitou uma otimização das frações eluídas quanto aos seus volumes, contribuindo para a economia do processo ao evitar o uso de eluente de concentração maior do que a necessária e obtendo-se eluídos com concentração razoável de TR. Por se tratar de um processo cromatográfico pode-se afirmar que foram obtidos fracionamentos em condições razoavelmente econômicas, podendo carregar um mínimo de $35 \text{ g/R}_2\text{O}_3/\text{l}$ de resina. Estudos para cargas das resinas maiores do que as usadas neste trabalho não foram feitos, temendo-se piorar a eficiência da separação cromatográfica. Resumimos abaixo as condições otimizadas para o fracionamento das TR nas colunas de resina, conforme descrito no trabalho:

- influente: "cloretos de TR" : $10 \text{ g R}_2\text{O}_3/\text{l}$ e $\text{pH} = 4,0$;
- eluente: EDTA-NH_4 : 15 g/l e $0,15 \text{ M}$ em ácido acético, $\text{pH} = 8,5$;
- velocidade de eluição: $0,6 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Tentou-se o refracionamento de várias frações obtidas na cromatografia de troca iônica, conseguindo-se lantanídeos acima de 99% (Nd, Pr e La), mas para o Sm encontrou-se certa dificuldade na repurificação, em virtude de as constantes de estabilidade dos complexos TR EDTA para os lantanídeos adjacentes terem valores muito próximos. Aliás esta dificuldade já é apontada na literatura⁽⁷⁰⁾, que recomenda uma operação de preconcentração usando ácido cítrico 0,1% para só depois usar o EDTA como eluente no mesmo sistema de duas colunas e cobre como ion cislhador.

Finalmente, apresentamos algumas observações quanto ao controle analítico. Uma das maiores dificuldades encontradas neste trabalho foi exatamente o controle analítico das TR, principalmente para baixas concentrações de Ln em seus concentrados. Enquanto o cério não apresentou dificuldade de identificação e determinação por espectrofotometria na região ultravioleta e os elementos Nd, Pr e Sm foram analisados com relativa facilidade por espectrofotometria na região visível, os elementos como Tb, Y, La e Gd apresentaram dificuldades. Para baixas concentrações de Tb, Eu, Gd e Ce foram analisadas pelos métodos espectrofluorimétricos diretamente em suas soluções clorídricas⁽¹²⁾. Em algumas frações o Eu foi analisado por polarografia convencional. O La, o ítrio e as terras ítricas foram analisadas por espectrografia de emissão óptica, porém com muita dificuldade, dependendo do tipo de concentrado. Para resolver o problema da determinação das TR em diversas situações, quer em macro, quer em micro concentração, nos laboratórios da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, deve-se despender grande esforço por parte de todos.

B. L. M. O.

X

ABSTRACT

This paper has as main scope the separation of individual lanthanides especially Ce, Nd, Pr, Sm and La, from a rare earth chlorides concentrate obtained by the industrial processing of monazite sand. To reach this goal the homogeneous fractional precipitation and ion exchange techniques were combined. Cerium was separated firstly. Using the rare earth concentrate depleted in cerium fractions (precipitates) enriched in Nd, Pr and Sm and one final filtrate enriched in La were obtained by the hydrolysis of urea.

The separation of individual lanthanides (Nd, Pr, Sm and La) was accomplished using two strong cationic ion exchanger columns the second one with Cu(II) as retaining ion, and EDTA NH₄ solution buffered with acetic acid as eluant. The annoy problem of precipitation into the column during the RE elution was solved. The difficult EDTA and Cu(II) recovery was overcome by the precipitation of Cu₂S and disruption of Cu EDTA complex by hydrolysis of thiourea.

The combination of both techniques here described allowed the preparation of individual lanthanides as Nd, Pr and La with 99% and Sm with 90% purity.

X

RÉSUMÉ

Ce travail a été développé en ayant comme but la séparation des terres rares individuelles (Ce, Nd, Pr, Sm et La) à partir d'un concentré de terres rares. Ce concentré de terres rares a été obtenu des chlorures de terres rares de la industrialisation de la monazite. Le premier lanthanide séparé a été le cerium. Les techniques utilisées ont été l'association de précipitation homogène fractionnée et échange ionique.

Premièrement on a fait un enrichissement en Nd, Pr, Sm et La par précipitation homogène fractionnée avec l'hydrolyse de l'urée, et on a obtenu les concentrés correspondents. Ensuite on a effectué la séparation de ces concentrés par moyen de colonnes de résine échangeuse d'ions (Dowex 50, X 8) en utilisant Cu²⁺ comme ion reteneur et EDTA NH₄ tamponné avec acide acétique comme éluant. L'application de cette technique a permis la séparation des terres rares individuelles avec relative facilité et en plus, a solutionné le problème de précipitation dans la colonne dû à la variation d'acidité. La difficulté de récupération du EDTA a été contournée par la précipitation du Cu₂S par hydrolyse de la thiourée dans les solutions du complexe.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'association des deux techniques décrites dans ce travail a été efficace puisque elle amène à l'obtention de terres rares individuelles comme Nd, Pr, La avec 99% de pureté et Sm 90%.

IV. Referências Bibliográficas

1. ABRÃO, A. *EDTA, copper and rare earths recovery from Cu EDTA RE EDTA solutions: use of thiourea as in situ H₂S generator*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Set. 1973. (IEA) 311)
2. _____ *Operações de troca iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da Disciplina QFL 754 do Curso de Pós Graduação, do Instituto de Química da USP)
3. (ANDREEVA, Z F) Z F ANDREEVA. See ref 14, p76: D J RYABCHIKOV. *Redkosemlynye Elementy*. Akad. Nauk U.S.S.R., Moscow, 1959 apud BRILL K J. *Mass extraction and separation Prog Sci Technol rare Earths*, Oxford, 1:60, 1964.
4. BAUER, D J. Recovery of cerium and lanthanum by ozonation of lanthanides solutions. *Rep Inves U.S. Bur Mines*, Washington, D.C. (7123):19, 1968.
5. BEARSE, A E et alii. Thorium and rare earths from monazite. *Chem Engng Prog.*, New York, 50:235-9, 1954.

6. BOCHINSKI, J et alii. Separation of monazite rare earth by solvent extraction. *Ind Engng Chem , ind (int) Edn*, Easton, Pa . 50:157 60, 1958.
7. BRILL, K J Mass extraction and separation *Prog Sci Technol rare Earths*, Oxford, 1:30 61, 1964
8. _____ et alii. *Composição de terras raras na monazita* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. (IEA :16).
9. _____ et alii. *Métodos analíticos para controle de processamento químico de urânio e tório* São Paulo, Orquima Laboratório de Pesquisas, 1959. (LPO 2).
10. BRUNISHOLZ, G Sur la séparation des terres rares a l'aide ethylene diamine tétracétique: séparation sur échangeurs d'ions. *Helv Chim Acta*, Basel, 40:2004 7, 1957,
11. _____ & ROULET, R Separation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions: technique du l'eluant tamponé *Helv Chem Acta*, Basel, 52:1847 53, 1969.
12. CAZZOTTI, R I & ABRÃO, A Direct spectrofluorimetric determination of cerium and other rare earth elements in thorium solution. In: TENTH RARE earth research conference, Carefree, Arizona, USA, April 30-May 3, 1973 Tempe, Arizona State Univ , 1973. (CONF 730402, v 2, p.1124a; e, IEA 294)
13. CIOLA, R *Introdução à cromatografia em fase gasosa* São Paulo, Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A. 1971 (Publicação Interna, 81)
14. CORNISH, F W et alii Ethylene diamine tetracetic acid and citric acid as eluants in ion exchange separation of rare earths *Can J Chem* , Ottawa, 34:1471 82, Oct. 1956
15. DOENER, H A & HOSKINS, W M Co precipitation of radium and barium sulfates. *J Am chem Soc* . Easton, Pa, 47:663 75, 1925
16. (FISCHER, W) W Fischer, W Dietz, and O JÜBERMANN, *Naturwissenschaften*, 25:348 (1937) apud SPEDDING, E H & DAANE, A H *The rare earths* New York, Wiley, 1961. p 53.
17. FOGG, H C & HESS, L A new method for the separation of yttrium earths *J Am chem. Soc* , Easton, Pa. 58:1751 3, 1966.
18. FREINLING, E. C & MAYER, S W Ion exchange as a separation method. 6 Column studies of the relative efficiencies of various complexing agents for the separation of lighter rare earths *J Am Chem Soc* , Easton, Pa . 75:5647 9, 1953.
19. GOLINSKI, 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]
20. GORDON, L et alii. Fractionation of lanthanum cerium-III and lanthanum-praseodymium mixtures. *Analyt Chem* , Easton, Pa , 23:1811 2, 1951

21. _____ et alii *Precipitation from homogeneous solutions* New York, Wiley, 1959. 187 p.
22. HAGIWARA, Z. Consideration on the separation of the rare earths by using hydrolysis of a buffered solution. *Technol Rept Tohoku Univ* , 17:58-69, 1953
23. _____ Elution system of the rare earths with EDTA eluents *J phys Chem* , Ithaca, 73:3102-8, Sep 1969.
24. _____ Separation of cerium from the rare earths *Technol Rept Tohoku Univ* , 17:77-82, 1953.
25. HARRIS, D H & TOMPKINS, E. R. Ion exchange as a separation method. 2. Separation of several rare earths of the cerium group. *J Am chem Soc* , Easton, Pa., 69:2792-800, 1947.
26. HELFFERICH, F. *Ion exchange* New York, McGraw-Hill, 1962. 624 p
27. HELFORD, E. et alii Tri-n butyl phosphate as an extracting agent for inorganic nitrates. *J. inorg. nucl. Chem* , London, 9:279-89, 1959
28. HOLLECK, L & HARTINGER, L. Die Wirkung von Amino-polyessigsäurem und der Austauschform auf die Trennung von Ceriterden *Angew Chem* , Berlin:586-9, 1954.
29. JAMES, D B. et alii. Cation exchange elution sequences *J inorg. nucl. Chem.* , London, 19:133-41, 1961.
30. JAQUITH, R. H. *The rare earth elements and their compounds: homogeneous precipitation studies of the yttrium earths*. Michigan State College, 1955 (Ph D Thesis) apud GORDON, L. et alii. *Precipitation from homogeneous solution* New York, Wiley, 1959. p. 149.
31. JOHNSON, W C. et alii. Rare earths separation developed on Manhattan Project. *Chem. Engng News* , Easton, Pa , 25:2494, 1947.
32. KETELLE, B H & BOYD, G E. The exchange adsorption on ions from aqueous solutions by organic zeolites. 4. The separation of the yttrium group rare earths. *J Am chem Soc* , Easton, Pa , 69:2800-12, 1947.
33. KIRBY, A W. Preparation of radiochemically pure cerium by solvent extraction. *Analyt. Chem* , Easton, Pa , 29:1599-601, 1957
34. KLEINBERG, J. et alii. Sulfamic acid in the separation of the rare earths, *Ind Engng Chem., analyt. Edn* , Easton, Pa , 11:368, 1939.
35. KOLTHOFF, I M & ELVING, P S. *Treatise on analytical chemistry*, pt.2, v.8:Analytical chemistry on the elements New York, Interscience, 1963. p. 18-25.
36. KORKISH, J. *Modern methods for the separation of rarer metals ions*. Oxford, Pergamon, 1969. 620p.
37. KRUMHOLZ, P. Aspectos da industrialização da monazita. *Bolm Ass. bras. Metais*, São Paulo, 5(17):545-51, 1949.

38. _____ & GOTTDENKER, F. The extraction of thorium and uranium from monazite In: UNITED NATIONS, New York. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the International conference . . . held at Geneva, 8-20 Aug, 1955*, v.8: Production technology of the materials used for nuclear energy. New York, 1956 p.126-8.
39. _____ et alii. Brazilian practice in the separation of rare earths In: UNITED NATIONS, New York. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd United Nations International conference . . . held in Geneva, 1-13 Sep. 1958*, v.28: basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p.184-95.
40. LABINE, R.A. Mass production of pure rare earths. *Chem. Engng*, New York, 66:104-8, 1959.
41. LAWSON, A. & BALSON, E.W. The reaction between hydrogen peroxide and cerous hydroxide. *J. Chem. Soc.*, London: 362, 1935.
42. LIMA, G.R. *Indústria de terras raras no Brasil: palestra realizada na XXI Reunião Anual SBPC* Porto Alegre, Julho de 1969. [Mimeografado]
43. LORIER, M.J. & LENOIR, C. Utilisation du cuivre comme cation échangeur dans la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylène-diamine-tétracétique. *C.r. hebdomadaire Séances Acad. Sci., Paris*, 247:468-71, 1958.
44. _____ & QUESNEY, J. Préparations par échanges d'ions d'oxyde d'yttrium très pur. *C.r. hebdomadaire Séances Acad. Sci., Paris*, 239: 1643-5, 1954.
45. MANDLE, R. M. & MANDLE, H. H. Uses and applications *Prog. Sci Technol. rare Earths*, Oxford, 1:416-500, 1964.
46. MARINSKY, J. A. et alii. The chemical identification of radioisotopes of neodymium and of element 61 *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2781-5, 1947
47. MARSH, J. E. Ion exchange studies of the heavy and middle lanthanons, *J. chem. Soc.*, London:978-82, 1957.
48. MISUMI, Z. & TAKETATSU, T. Separation and concentration of the cerium group of rare earths by use of a cation-exchange resin and Zn EDTA, *Bunseki Kagaku*, Kyushu, 8:673-5, 1959.
49. MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. New York, Reinhold, 1963. 117 p.
50. _____ & KREMERS, H. E. An electrometric study of the precipitation of trivalent hydrous rare earth oxides or hydroxides *J. phys. Chem.*, Ithaca, 48:395-406, 1944.
51. O. W. ROSKILL & Co., London. *The economics of thorium: the rare earth and yttrium* London, 1968.
52. OIWA, I. T. High purity rare earth products. *Chem. Econ. Engng Rev.*, Japan:29-33, June, 1970.

- 53 _____ High purity rare earths products *Chem Econ Engng Rev*, Japan:28-33, July, 1970
- 54 ONISH, H & BANKS, C V Spectrophotometric determination of cerium with thenoyltrifluoroacetone *Analyt Chem*, Easton, Pa. 35:1887-91, 1963
- 55 PATENT
INGLATERRA British Patent 862 613 *Separating cerium from other earths*.
KRUMHOLZ, P August 25, 1958
- 56 PEPPARD, D F et alii Comparative liquid liquid extraction behavior of europium-II and europium III *J inorg nucl Chem*, London, 24:429-39, 1962
- 57 PERRY, J H, ed *Chemical engineers' handbook* 4 ed Tokyo, Kogakusha, 1950, reimpr 1963 p 21-51
- 58 POWELL, J E The separation of rare earths by ion exchange *Trans metall Soc AIME*, New York, 215:457-63, 1959
- 59 _____ Symposium on Rare Earths, Lake Arrowhead, Calif (1960), Paper 4, collected papers published in book form *Rare Earths*, edited by E V Kleber, Macmillan, New York, 1961 apud _____ The separation of rare earths by ion exchange *Prog Sci Technol rare Earths* Oxford, 1:84, 1964
- 60 _____ & SPEDDING, F H *Basic principles involved in the macro separation of adjacent rare earths from each other by means of ion exchange*, pt 1 Ames, Iowa, Iowa State College, 1955 (ISC 617) [Microficha]
- 61 _____ & SPEDDING, F H *Basic principles involved in the macro separation of adjacent rare earths from each other by means of ion exchange*, pt 2 Ames, Iowa, Iowa State College, 1956 (ISC 857) [Microficha]
- 62 _____ et alii The separation of rare earths *J chem Educ*, Easton, Pa, 37:629-33, 1960
- 63 PREOBRAZHENSII, B K et alii Ion exchange separation of radioactive rare earth elements *Zh neorg khim*, Moskva, 2:1164, 1957
- 64 QUILL, L L & SALUTSKY, M L Separation of praseodymium from lanthanum *Analyt Chem*, Easton, Pa. 24:1453-5, 1952
- 65 ROWLANDS, D L G Observations on the separation factors of the rare earths with various ligands *J inorg nucl Chem*, London, 29:809-14, 1967
- 66 RUSSEL, R G & PEARCE, D W Fractionation of the rare earth by zeolite action *J. Am chem Soc*, Easton, Pa 65:595-600, 1943
- 67 SALEH, I A Separation and purification of cerium from Egyptian monazite sands *Z anorg alg Chem*, Hamburg, 347:205-14, 1966

68. SALUTSKY, M. L. & QUILL, L. L. The rare earth metals and their compounds. 12. Carbonates of lanthanum, neodymium and samarium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 72:3306-8, 1950.
69. SELWOOD, P. W. A quantitative study of the lanthanum-neodymium separation. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 55:4900, 1933.
70. SHIOKAWA, J & MURAKAMI, Y. Separation of samarium by the ion exchange method. *Denki Kagaku, Osaka Univ.*, 32:897-900, Dec. 1964.
71. SMITH, G.F. et alii. Gerate oxidimetry: electrolytic oxidation of cerium without use of a diaphragm cell. *Ind. Engng Chem., analyt. Edn*, Easton, Pa., 12:268-9, 1940.
72. SPEDDING, F. H. The use of copper as retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylenediamine-tetracetate solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:2557-60, 1954.
73. _____ & DAANE, A. H. *The rare earths*. New York, Wiley, 1961.
74. _____ et alii. The separation of adjacent rare earths with ethylenediamine-tetracetic acid by elution from an ion exchange resin. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:612-3, 1954.
75. _____. The separation of rare earth by ion exchange: 1. Cerium and yttrium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa. 69:2777-81, 1947.
76. _____. _____. 2. Neodymium and praseodymium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2786-92, 1947.
77. _____. _____. 3. Pilot plant scale separations. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 69:2812-8, 1947.
78. _____. _____. 4. Further investigations concerning variables involved in the separation of Sm, Nd, Pr. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 72:2349-54, 1950.
79. _____. _____. 5. Investigations with one-tenth per cent citric acid ammonium citrate solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 72:2354-61, 1950.
80. _____. _____. 6. Conditions for effecting separations with nalcite HCR and one-tenth per cent citric-acid ammonium citrate solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 73:4840-7, 1951.
81. _____. _____. 7. Quantitative data for the elution of neodymium. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:2545-50, 1954.
82. _____. _____. 8. Theory of the mechanism involved in elution by dilute solutions. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 76:2550-7, 1954,
83. _____. The stability of the rare earth complexes with N-hydroxyethylene-diamine-triacetic acid. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 78:34-7, 1956.

84. SPEDDING, F H et alii *The use of cooper as the retaining ion in the elution of rare earth with ammonium ethylenediamine tetraacetate solutions* Ames, Iowa, Iowa State College, Dec 1953 (ISC 433) [Microficha]
- 85 STEWART, D C & KATO, P Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer *Analyt Chem*, Easton, Pa, 30:164 74, 1958
- 86 TOMPKINS, E R et alii Ion exchange as a separation method I The separation of fission produced radioisotopes, including individual rare earths, by complexing elution from amberlite resin *J Am chem Soc* Easton, Pa, 69:2769-77, 1947
- 87 _____ 3 Equilibrium studies of the reactions of the rare earth complexes with synthetic ion exchange resins *J Am chem Soc*, Easton, Pa, 69:2859 74, 1947
- 88 TOPP, N E *The chemistry of the rare earth elements* Amsterdam, Elsevier, 1965 164 p
- 89 _____ The use of complexing agents for rare earth separation by ion exchange techniques. *Chem Ind*, London, 45:1320 3, 1956
- 90 TROMBE, F & LORIER, J Procède de separation des terres rares par localization sur résine échangeuse d'ions *C r Hebd Séanc Acad Sci*, Paris, 236:1670 2, 1953
- 91 UMEDA, K & ABRÃO., A *Obtenção de óxido de cerio a partir dos cloretos de terras raras: precipitação homogênea com ureia água oxigenada* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975
- 92 VICKERY, R C *Analytical chemistry of the rare earths* Oxford, Pergamon, 1961 139 p.
- 93 _____ The influence of basicity upon the efficiency of oxidation hydrolysis procedures for the separation and purification of cerium *J Soc chem Ind*, London, 67:333 5, Aug 1948
- 94 _____ Separation of the lanthanous by ion exchange: a comparison of eluents *J chem Soc* London 4357 63, 1952.
- 95 VILLARD, H H Separation by precipitation from homogeneous solutions *Analyt Chem*, Easton, Pa. 22:1372 4, 1950
- 96 VOGEL, A I *Química analítica quantitativa* 2 ed London, Longmans & Green, 1951 812p
- 97 WARF, J C Extraction of cerium nitrate by butyl phosphate *J Am chem Soc*, Easton, Pa 71:3257 60, 1949
- 98 WHEELWRIGHT, E J & SPEDDING, F H *The use of chelating agents in the separation of the rare earths elements by ion exchange methods* Ames, Iowa, Iowa State College, June 1955 (ISC 637) [Microficha]
- 99 _____ et alii The stability of the rare earth complexes with ethylene diamine-tetraacetic acid. *J Am chem Soc*, Easton, Pa, 75:4196 201, 1953

