

OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE CÉRIO PARA
USO COMO PADRÃO ESPECTROQUÍMICO

CARLOS ALBERTO DA SILVA QUEIROZ
EMÍLIO CARLOS B. HESPANHOL
ALCÍDIO ABRÃO
IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho um procedimento simples e econômico para a obtenção de dióxido de cério de elevada pureza para uso como padrão espectroquímico, combinando-se as técnicas de precipitação fracionada de Ce(IV) e refino por cromatografia em resina catiônica. O cério é separado das demais terras raras no sistema $NH_3/ar/H_2O_2$. O precipitado dos hidróxidos é transformado em cloretos e estes percolados num leito de resina catiônica forte, do qual o cério é eluído com EDTA. Neste processo é dispensado o uso de íon retentor.

INTRODUÇÃO

No IPEN-CNEN/SP explora-se, há muito, a separação individual das terras raras, procurando atender com o produto a demanda interna em áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia. Atualmente, com a aplicação do conhecimento acumulado, desenvolve-se a obtenção de óxidos de alto grau de pureza para uso como padrões primários de terras raras, procurando atingir o nível dos padrões internacionais. Não foram achados registros da exploração deste campo no país. O valor de mercado desses materiais é alto e o Brasil é dependente da sua importação.

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

No Japão (1), da ordem de 40% do consumo consiste em terras raras de alta pureza, tendo essa exigência aumentar.

Em 1989, a produção de terras raras foi estimada em 80250 toneladas, movimentando um mercado de consumo da ordem de \$US 358 milhões, distribuído na seguinte ordem: Japão (33%), Estados Unidos (29%), Europa (18%), outros (20%).

Os elementos constituintes das terras raras ocorrem geralmente juntos e se encontram em vários minerais da crosta terrestre. No Brasil, a produção industrial em larga escala baseia-se principalmente da exploração mineral de monazita, encontrada em abundância nas areias monazíticas do litoral. Toda a produção brasileira de terras raras é proveniente da monazita industrializada na Nuclemon, em São Paulo. No entanto, a produção restringe-se à separação das terras raras totais na forma de cloretos mistos que são exportados em sua maior parte, à produção de compostos de cério comercializado no país e alguns concentrados enriquecidos.

A partir dos cloretos mistos de terras raras industrializado pela Nuclemon, realiza-se no IPEN a separação das terras raras por várias técnicas, como: precipitação fracionada (2), precipitação homogênea com uréia (3), extração por solventes (4) e troca iônica (5-7).

O teor de cério nos cloretos mistos de terras raras é da ordem de 47%. A separação

prévia do cério gera uma solução enriquecida nas outras terras raras de um fator 2, o que facilita o trabalho posterior de fracionamento e purificação das outras terras raras.

Consegue-se uma ótima separação do cério por precipitação, explorando-se a facilidade de sua oxidação ao estado tetravalente e a hidrólise do Ce(IV).

No estudo da obtenção do CeO_2 padrão, o cério foi separado das demais terras raras no sistema $NH_3/ar/H_2O_2$ (2), para a obtenção de um concentrado 90-95% em CeO_2 . A partir do concentrado enriquecido o CeO_2 é obtido a nível de padrão espectrográfico por troca iônica.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais, cloretos mistos de terras raras: Mistura natural de todos os lanthanídios provenientes da industrialização da monazita brasileira. Origem (Nuclemon, São Paulo), com a seguinte média:

Tabela 1 : Composição média dos cloretos mistos de terras raras.

Elemento	% (como óxido)
Ce	47
La	24
Pr	4,5
Nd	18,5
Sm	3,0
Eu	0,055
Gd	1,0
Tb	0,1
Dy	0,35
Er	0,07
Tm	0,005
Yb	0,02
Lu	nd
Y	1,4

- Peróxido de Hidrogênio 30%.
- Resina S-100 Bayer, 50-100 mesh, forma amônio.
- EDTA. Solução estoque de 300g/L.
- Sistema de colunas : quatro colunas em série, medindo cada uma 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro (ca. 2 litros de resina).

PROCEDIMENTO

A separação do cério é realizada diretamente na solução de cloretos mistos de terras raras. O cério (III) é oxidado a cério (IV) pela adição controlada de peróxido de hidrogênio. O cério (IV) formado hidroliza e precipita. A acidez liberada na hidrólise é neutralizada fazendo-se passar pela solução um fluxo de amônia.

Usaram-se três litros de cloretos mistos de terras raras na concentração de 100g R₂O₃/L a pH 4. Elevou-se a temperatura da solução e manteve-se a mesma a 60°C, iniciando-se o gotejamento de peróxido de hidrogênio 30% (130 volumes) na velocidade de 0,2mL/minuto. Passou-se através da solução um fluxo de amônia, gerado pela passagem de ar comprimido através de solução de hidróxido de amônio 1M. A cada 4 horas, separou-se o precipitado do filtrado por filtração à vácuo, dissolvendo-o, em seguida, em HCl 1/1, a quente, estocando as soluções de cloreto de cério para o tratamento por troca iônica.

Purificação do Cério por Troca Iônica. A partir da solução estoque de cério 95%, prepara-se a solução carga para a alimentação do sistema de troca iônica, por diluição com água desionizada. Acerta-se o pH 2 e percola-se a solução em resina catiônica forte. Em seguida, lava-se a resina com água desionizada e posteriormente, percola-se uma solução de versenato de amônio obtida a partir de soluções estoque 300g/L em EDTA. No trabalho de troca iônica dispensa-se o uso de íon retentor.

Controle Analítico. A cada filtração, na etapa de separação do cério, tomaram-se alíquotas do filtrado empobrecido em cério e determinou-se a massa total de R₂O₃ por gravimetria (8). No óxido proveniente do método gravimétrico, determinou-se o cério por iodometria (8). Usou-se também o método iodométrico para se determinar o teor de CeO₂ no precipitado.

Na etapa de purificação por troca iônica, a massa de terras raras em cada fração foi determinada por gravimetria, por precipitação com ácido oxálico (8).

Nos óxidos puros de cério, determinaram-se as impurezas, constituídas das outras terras raras, por análise por ativação neutrônica.

Apresenta-se na figura 1 um diagrama de blocos com as principais fases do processo.

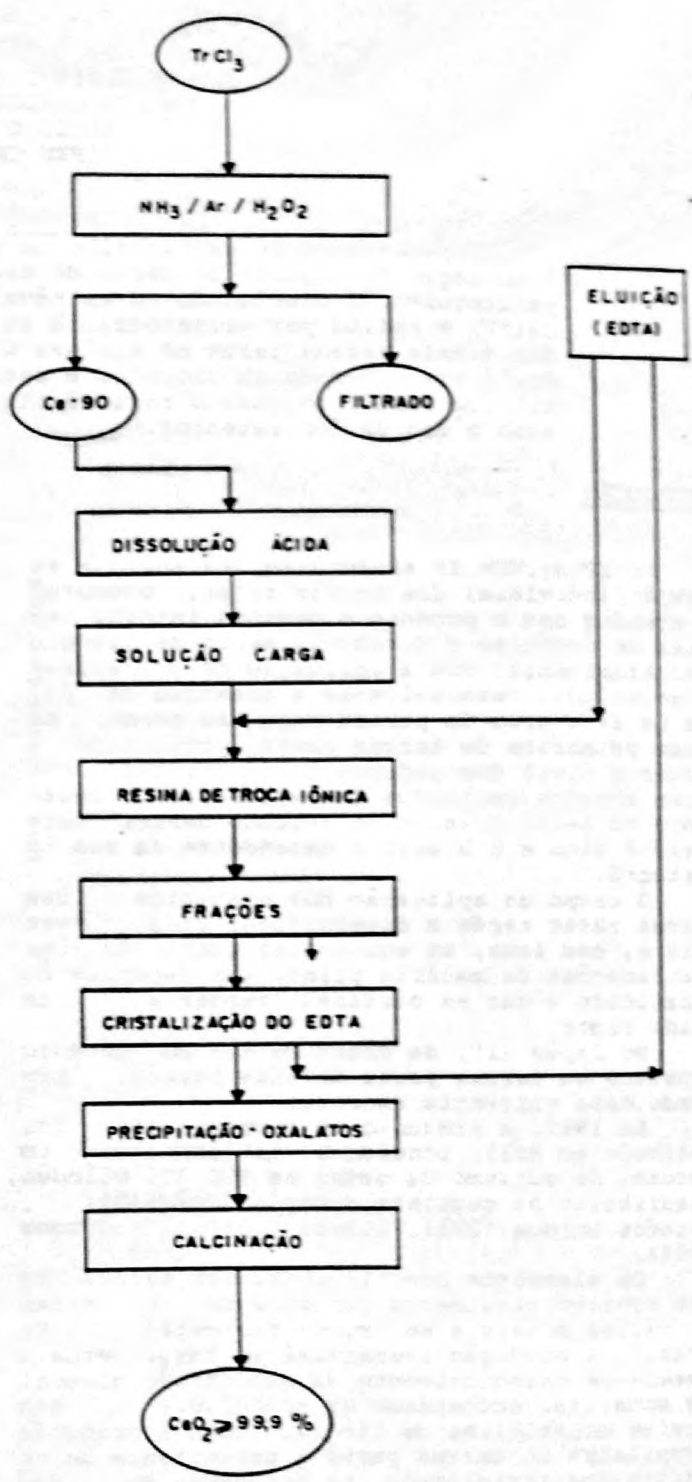


FIG. 1 - PRINCIPAIS FASES DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE CÉRIO MQU/IPEN/SP

RESULTADOS

Na tabela II mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa na purificação por troca iônica de 272 gramas de hidróxido de cério obtido por precipitação fracionada.

Tabela II : Condições de eluição e balanço de massa na purificação do cério por troca iônica.
carga : 272g de hidróxido de cério.

Fração Nº	(EDTA) Volume (L)	Tempo (H)	R ₂ O ₃ Acumulado (g)
1	14,3	74	0,75
2	19,8	67	2,07
3	19,4	78	3,17
4	19,4	64	5,17
5	16,9	67	8,22
6	38,0	192	15,57
7	29,0	168	23,77
8	20,0	120	33,07
9	42,0	216	56,28
10	39,5	168	81,28
11	32,0	168	101,68
12	50,0	240	138,68
13	25,5	120	159,68
14	50,0	120	200,68
15	20,0	70	210,68

Apresenta-se na tabela III o comportamento da eluição de 270 gramas de hidróxido de cério na ausência de íon retentor. As análises para a determinação do teor de CeO₂ em cada fração foi realizada por iodometria.

Tabela III : Purificação de cério por troca iônica na ausência de íons retentor.

Fração Nº	R ₂ O ₃ (g)	CeO ₂ (%)
1	0,75	1,9
2	1,32	3,4
3	1,1	46,6
4	2	95
5	3,05	98
6	7,35	> 99
7	7,6	> 99
8	9,9	> 99
9	23,21	> 99
10	25	> 99
11	20,4	> 99
12	37	> 99
13	21	> 99
14	41	> 99
15	10	> 99

No óxido de cério que apresentou pureza maior do que 99%, determinaram-se as outras terras raras, presentes como impurezas, por análise por ativação com nêutrons (9), obtendo-se, em média, os seguintes resultados em porcentagem, respectivamente:

Nd < 0,02
Eu < 0,005
Yb < 0,006
Lu < 0,02
Tb < 0,005
Sc < 0,0002

COMENTÁRIOS

O trabalho analítico de garantia de pureza do material obtido esta em andamento. As análises apresentadas indicam a boa qualidade do CeO₂ (IPEN).

O material já vem sendo utilizado, em lugar do padrão importado, em pesquisa e desenvolvimento - principalmente, para trabalhos de dissertações e teses, quando, muitas vezes, uma grande massa de óxido é necessária.

O método usado para a obtenção e purificação do cério é muito simples e barato. É muito significativo a comprovação de que o íon retentor, usado por muitos autores durante muitos anos, é completamente dispensável na obtenção de terras raras puras. Este fato, aliado ao uso de resinas comuns para o tratamento de água significa enorme simplificação no fracionamento das terras raras com relevante diminuição de custos.

Uma versão mais completa do trabalho será publicada oportunamente.

REFERÊNCIAS

- [1] Ezaws, T. "Supply and Demand of Rare Earths in Japan". Metal Mining Agency of Japan. 1991.
- [2] Queiroz, C.A.S.; Sood, S.P. e Abrão, A. "Separação do Cério e Fracionamento das Terras Raras a Partir dos Cloretos Mistos". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord. Química das terras raras. Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-11, nov. 1981. São Paulo, 1982, p.200-24, (Publicação ACIESP, 36-1).
- [3] Umeda, K. e Abrão, A. "Separação dos Elementos Lantanídeos Individuais por Associação das Técnicas de Precipitação Homogênea Fracionada com Uréia e Troca Iônica". São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965 (IEA-Pub-315).
- [4] Brill, J.K.; Ferdergrün, L.; Lourenço, S. A. "Obtenção de Ítrio, Európio e Terras Raras Pesadas a Partir da Monazita". São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965 (IEA-Pub-116).

- 5] Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "Obtenção de Neodímio e Lantânio de Alta Pureza a Partir de uma Mistura de Cloretos de Terras Raras. In: Vicentini, G. e Zinner, L.B. ; coord. Química de terras raras: Anais do 8º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 out., 1983. São Paulo, ACIESP, 1984. p.57-75 (Publicação ACIESP, 144-1).
- 6] Queiroz, C.A.S e Abrão, A. " Obtenção de Gadolínio e Samário Puros a Partir de Uma Mistura de Carbonatos de Terras Raras por Troca Iônica". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord, Química dos lantanídeos e actinídeos, Anais do 10º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 6-8 nov., 1985. São Paulo, ACIESP, 1986. p.33-45. Publicação ACIESP 50-1.
- 7] Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. " Separação e Purificação de Samário a Partir de Carbonatos Mistos de Terras Raras". In: Sociedad Chilena de Química. Química: Resúmenes del Congreso Latinoamericano Y 17 Jornadas Chilenas, Santiago, 11-15 enero, 1988. Santiago, Pontificia Univ. Católica, 1987, v.2. p.459.
- 8] Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. " Alguns Aspectos do Controle Analítico Aplicado ao Processo de Separação das Terras Raras". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., coord. Química dos Lantanídeos e Actínidos: Anais do XIV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1990. p.157-189 (Publicação ACIESP nº 68).
- 9] Saiki, M. e Lellis, L.O. " Aplicação do Método de Análise por Ativação na Determinação de Elementos traços em Óxidos de Terras Raras de Alta Pureza Produzidos no IPEN-CNEN/SP. In: 40ª Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, julho, 1988.

SUMMARY

This paper describes a simple method for cerium separation and purification. Cerium is previously precipitated with $\text{NH}_3/\text{air}/\text{H}_2\text{O}_2$ system in a mixed chlorides solution obtained from Brazilian monazite treatment. The Cerium fraction as cerium chloride is run down through a strong cationic resin bed and then the rare earth impurities separation is done by elution of the resin with separation ammonium salt of EDTA. None retainer ion is used in the purification technique by ion exchange.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Dra. Mitiko Saiki pelas análises realizadas por ativação com nêutrons.