

“PREPARAÇÃO DE NITRATO DE CÉRIO DE ALTA PUREZA”

Daniela Moraes Ávila, Carlos Alberto da Silva Queiróz e Eliana Navarro dos Santos Muccillo.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear,
CP 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é a preparação de nitrato de cério com alta pureza. Preparou-se óxido de cério pelas técnicas de precipitação fracionada e troca iônica, utilizando-se como matéria-prima um concentrado contendo cerca de 85% em óxido de cério proveniente da Nuclemon. Foram utilizadas cinco colunas de troca iônica em série com capacidade de retenção de 170 g cada. Como eluente utilizou-se o ácido etilendiaminotetracético (EDTA). O teor de cério foi determinado por gravimetria e iodometria. O óxido de cério obtido tem pureza $\geq 99\%$. Este material foi transformado em nitrato para ser utilizado como precursor na preparação de cerâmicas de zircônia-céria pela técnica de coprecipitação dos hidróxidos.

PREPARATION OF HIGH-PURITY CERIUM NITRATE

Abstract

The preparation of high-purity cerium nitrate has been carried out. Cerium oxide has been prepared by fractioned precipitation and ionic exchange techniques, using a concentrate with approximately 85% of cerium oxide from Nuclemon as raw material. Five sequential ion-exchange columns with a retention capacity of 170 g each have been used. The ethylenediamine-tetracetic acid (EDTA) was used as eluent. The cerium content has been determined by gravimetry and iodometry techniques. The resulting cerium oxide has a purity $\geq 99\%$. This material was transformed in cerium nitrate to be used as a precursor for the preparation of zirconia-ceria ceramics by the coprecipitation technique.

(CNEN)

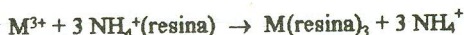
Introdução

Os elementos constituintes de terras raras apresentam uma acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a separação de cada um deles. Os processos clássicos mais usados para a separação são cristalização e precipitação fracionada, óxido-redução, formação de complexos e precipitação posterior. Atualmente, utilizam-se os métodos associados de extração com solventes e a troca iônica para obtenção de lantanídeos de alta pureza [1-3].

No IPEN-CNEN/SP explora-se, há muito, a separação dessas terras raras, procurando atender com o produto a demanda interna em áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia [1-3]. Ricci, Nobre e Paschoal utilizaram a técnica de extração por solventes e precipitação fracionada para obtenção de frações enriquecidas de terras raras. A técnica de troca iônica foi utilizada na etapa final para se obter óxidos de alta pureza [4].

Partiu-se de um concentrado contendo cerca de 85% de óxido de cério obtido por precipitação fracionada [5] e utilizou-se a técnica de troca iônica para se obter um óxido de cério com pureza $\geq 99\%$ [6]. Na precipitação fracionada consegue-se uma ótima separação do cério, explorando-se a facilidade de sua oxidação ao estado tetravalente e a hidrólise do Ce^{4+} , que é mais fácil que a dos outros elementos.

A técnica de troca iônica é muito eficiente na separação e purificação dos lantanídeos a partir de concentrados enriquecidos, que podem ser obtidos por precipitação fracionada ou extração por solventes [1-3]. Nesse método, uma solução dos íons dos metais atravessa uma coluna contendo resina de troca iônica catiônica na forma NH_4^+ . Os íons dos lantanídeos substituem, nesses grupos, o NH_4^+ da resina, ligando-se a ela:



A seguir, a resina é lavada com água deionizada para remover os íons NH_4^+ . Usa-se então uma solução de EDTA/hidróxido de amônio para a eluição dos íons metálicos da coluna num processo seletivo. O EDTA (ácido etilendiaminotetracético) constitui-se em eluente muito usado no fracionamento das terras raras, inclusive industrialmente, por ser de fácil recuperação. Estabelece-se o equilíbrio:



A medida que a solução de EDTA percorre a coluna, os íons metálicos separam-se da resina, formando um complexo com o EDTA, e voltam à resina um pouco mais abaixo. O processo é repetido muitas vezes, e o íon metálico atravessa pouco a pouco toda a coluna. Os íons lantanídeos menores, como o lutécio (Lu^{3+}), formam complexos mais estáveis com o EDTA do que os íons maiores, como o lantânio (La^{3+}). Assim, os íons menores e mais pesados permanecem mais tempo na solução e menos tempo na coluna. Em consequência, os íons mais pesados são eluídos primeiro, e em condições adequadas todos os elementos podem ser removidos isoladamente da coluna, e assim separados de uma mistura [7].

Parte experimental

Para a preparação do nitrato de cério via troca iônica, foram utilizadas cinco colunas em série, medindo cada uma 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro (ca. 2 litros de resina), com capacidade para retenção aproximada de 170 g de óxido cada. Utilizou-se a resina catiônica S-100 Bayer, 50-100 mesh, forma amônio.

Após lavagem e regeneração da resina, preparou-se uma solução carga a partir do concentrado de terras raras contendo de 85 a 90% em óxido de cério. Foram pesados 393 g desse material e adicionados ao ácido nítrico e à água oxigenada 30% em volume. Obteve-se uma solução de concentração 8 g/L de óxido de terras raras, para a alimentação do sistema de troca iônica, por diluição com água deionizada.

Em seguida, acertou-se o pH 3,4 e percolou-se a solução na resina catiônica forte, mantendo-se a vazão entre 6 e 8 ml/min. Lavou-se a resina com água deionizada e, posteriormente, percolou-se a solução de EDTA, obtida a partir de soluções estoque de 300 g/L em EDTA.

Após a separação do EDTA, em cada uma das frações contendo nitrato de cério, a massa de terras raras foi determinada por gravimetria, por precipitação com ácido oxálico. Em seguida, no óxido de terras raras obtido, determinou-se o teor de cério por iodometria.

Resultados e discussão

Na tabela I são apresentados os resultados obtidos no balanço de massa na preparação do nitrato de cério via troca iônica. De cada fração foi retirada uma alíquota para se determinar inicialmente a cor do óxido após precipitação com ácido oxálico e calcinação. O óxido de cério puro apresenta uma cor amarelo clara. Até a fração 07 evidenciou-se óxidos de cor ocre, indicando contaminação no cério. Essas frações poderão ser utilizadas numa próxima purificação, pois o teor de cério é superior a 90%.

A fração 08 apresentou a cor característica de um óxido de cério puro. Por isso, a partir desta fração, as soluções foram recolhidas e evaporadas até um volume aproximado de 500 ml. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico para transformação do cério em nitrato de cério e recuperação do EDTA. Este é recuperado acidulando-se a solução até pH 1 com ácido nítrico. A concentração de EDTA se manteve constante em 0,01 M.

Tabela I : Balanço de massa e condições de eluição na purificação do cério por troca iônica.

Fração	Tempo (h)	Volume recolhido (L)	pH	Massa acumulada (g)	Vazão (ml/min)
1	72	35	3,16	28,0	8,0
2	53	31	3,18	78,0	8,0
3	49	27	3,18	111,0	7,5
4	89	47	3,05	129,8	8,0
5	29	12	2,94	132,8	6,0
6	44	17	3,00	137,6	6,0
7	71	33	3,25	171,6	6,5
8	24	11	3,33	185,8	7,0
9	31	15	3,18	198,1	6,0
10	24	12	3,24	206,5	7,0
11	24	12	3,33	219,5	7,0
12	67	22	3,29	244,8	8,0
13	30	11	3,24	270,1	6,0
14	24	11	3,25	287,1	6,0
15	24	02	3,28	300,6	6,0
16	45	16	3,25	303,4	6,5
17	24	14	3,39	329,6	6,5
18	24	15	3,25	341,4	6,5

Os resultados obtidos nas análises de gravimetria e iodometria encontram-se na tabela II.

Tabela II : Resultados das análises de gravimetria e iodometria na purificação do cério.

Fração	Volume total (ml)	Massa de CeO ₂ (g)	Teor de cério (%)	Teor de óxido de cério (%)
8	1670	14,2	81,0	≥99
9	940	12,3	81,1	≥99
10	890	8,4	81,0	≥99
11	655	13,0	81,0	≥99
12	775	25,3	81,1	≥99
13	730	17,0	81,1	≥99
14	550	13,5	81,4	≥99
15	705	2,8	80,7	≥99
16	750	26,2	80,5	≥99
17	685	11,8	18,1	22,2

Nota-se que na fração 17 o teor de óxido de cério é de apenas 22%. Isso se deve a eluição do elemento lantânio, que é o último a ser retirado da resina nesse processo de purificação do cério por troca iônica.

Conclusões

Obteve-se um óxido de cério com pureza $\geq 99\%$, que foi transformado em nitrato de cério, material precursor na técnica de coprecipitação dos hidróxidos, para obtenção de corpos cerâmicos de ZrO₂ estabilizada com CeO₂ e CeO₂ mais MgO.

Agradecimentos

A C. A. L. Silva pelo auxílio na etapa de preparação.

Referências

- [1] "Terras Raras- Fracionamento, purificação e controle analítico", C. A. S. Queiróz, Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Química da USP- São Paulo, 1988;
- [2] "Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras", C. A. S. Queiróz, A. Abrão, Anais do 14º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP nº 68, 1990.
- [3] "Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras", C. A. S. Queiróz, A. Abrão, Anais do 8º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 1984.
- [4] "Matérias-primas para cerâmica avançada: processos de separação de terras raras", D. R. Ricci, J. S. M. Nobre, J. O. A. Paschoal, Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 1990.
- [5] "A separação do cério e o fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos", C. A. S. Queiróz S. P. Sood, A. Abrão, Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 1981.
- [6] "Obtenção de óxido de cério para uso como padrão espectroquímico", C. A. S. Queiróz, E. C. B. Hespagnol, A. Abrão, Anais do 4º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1992.
- [7] "Química Inorgânica", J. D. Lee, Editora Edgard Blücher Ltda.