

## **ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO DE CÉRIO**

**FERREIRA, F.A.<sup>1</sup>, GOMES, R.D.C.<sup>2</sup>, NASCIMENTO, M.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. falves@cetem.gov.br

<sup>2</sup>Centro de Tecnologia Mineral. rgomes@cetem.gov.br

<sup>3</sup>Centro de Tecnologia Mineral. marisa@cetem.gov.br

### **RESUMO**

A separação de misturas de elementos de terras raras (ETR) é de difícil realização devido às similaridades de suas propriedades químicas e físicas. A literatura cita a propriedade particular do íon Ce em se oxidar em contato com agentes oxidantes fortes e assim possibilitar a sua separação de outros ETR. O trabalho expõe resultados de ensaios de bancada com objetivo de levantar parâmetros operacionais para precipitação do íon Ce a partir de um licor clorídrico de terras raras. Foram testados agentes oxidantes/precipitantes como o par permanganato/carbonato e peróxido de hidrogênio/uréia para precipitação seletiva do íon Ce. Foram investigadas, nos dois casos, as variáveis temperatura reacional, tempo e pH. Os resultados mostram que os dois pares são eficazes na precipitação do íon Ce, no entanto, registra-se maior seletividade para o par permanganato/carbonato.

**PALAVRAS-CHAVE:** terras raras; cério; precipitação.

### **ABSTRACT**

The separation of mixtures of rare earth elements (REE) is difficult to perform due to the similarities of their chemical and physical properties. The literature cites a particular property in Ce ion oxidize in contact with strong oxidizing agents and thus enable their separation from other REE. The paper presents results of bench tests in order to investigate operational parameters for precipitation of Ce ion from a rare earths chloride liquor. We tested oxidants / precipitating as the pair permanganate / carbonate and hydrogen peroxide / urea to Ce ion selective precipitation. Were investigated in both cases, the variables reaction temperature, time and pH. The results show that the two pairs are effective in precipitation of the Ce ion, however, there is higher selectivity for the pair permanganate / carbonate.

**KEYWORDS:** rare earth; cerium; precipitation.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETR) são um grupo de elementos químicos que incluem todos os lantanídeos, ítrio e escândio. Eles ocorrem juntos na natureza em vários minerais como a bastnaesita, monazita, xenotima entre outros (Abrão, 1994).

A separação das misturas de TR naturais em elementos individuais é difícil de ser realizada devido à similaridade das suas propriedades químicas e físicas. Em soluções ácidas, os elementos de TR se encontram em cátions trivalentes e o cério é o que apresenta maior facilidade de sofrer oxidação ao seu estado tetravalente, permitindo sua separação antes da etapa de extração com solvente, quando as demais terras-raras são separadas. Em soluções alcalinas, por exemplo, o Ce tetravalente transforma-se facilmente em hidróxido cérico sendo precipitado (Gupta & Krishnamurthy, 1992).

Abreu & Morais (2010) descrevem um método simplificado para precipitação do Ce tetravalente em meio sulfúrico. Morais & colaboradores (2003) e Morais e Ciminelli (2004) utilizam o par de reagentes  $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  para a precipitação de Ce em meio clorídrico.

Outros agentes precipitantes, como o íon oxalato, podem também serem utilizados na precipitação do íon Cério a partir de um licor de ETR. Preston & colaboradores (1996) realizaram a precipitação do íon cério para produzir dióxido de cério de alta pureza como complementação ao desenvolvimento de processo de recuperação de óxido de terras raras a partir de um co-produto da produção do ácido fosfórico. Segundo a literatura, essa precipitação com oxalatos obedece a uma estreita faixa de pH com respeito aos ETR (Menezes *et al.*, 1996).

Depois de obtidos os cloretos de terras-raras, a oxidação do  $\text{Ce}^{+3}$  a  $\text{Ce}^{+4}$  pode ocorrer por meio da oxidação química com oxidantes fortes tal como o permanganato de potássio e a separação do cério dos demais elementos TR pode ser feita pela precipitação seletiva do íon com carbonato de sódio, por exemplo.

Umeda & Abrão (1975) obtiveram óxido cérico ( $\text{CeO}_2$ ) com pureza acima de 97% pela aplicação da técnica de precipitação fracionada. A separação seletiva do cério foi feita por precipitação homogênea pela hidrólise da ureia na presença de peróxido de hidrogênio, a partir dos cloretos de terras raras contendo todos os lantanídeos, provenientes da industrialização da monazita.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O licor sintético de cloretos de TR foi preparado, à quente, a partir de seus óxidos através da adição de HCl com excesso estequiométrico. Antes da adição do HCl deve-se fazer uma pasta da mistura de óxidos com adição de um pouco de água destilada em um bécher, para facilitar a solubilização do mesmo. Após o preparo dessa pasta coloca-se o bécher em uma chapa de aquecimento e adiciona-se o HCl aos poucos. O cloreto estará completamente formado quando a solução ficar límpida. Após esse processo o bécher deve ser mantido em aquecimento para redução do volume inicial de ácido+água até formação de uma pasta úmida. À pasta final deve-se adicionar água destilada para a solubilização da mesma. A mistura é então transferida para um balão volumétrico que em seguida é avolumado com água destilada.

A tabela I mostra as quantidades de cada óxido de TR + Ítrio utilizado para a preparação do licor sintético baseado em características de um licor proveniente de lixiviação de monazita na literatura (Awwal & Figueiras, 1988). O licor foi preparado para apresentar uma concentração final de 50 g/L de cloretos de TR e uma porcentagem de 2.6% de cério.

Tabela I. Licor sintético preparado para a realização dos ensaios (Awwal & Figueiras, 1988) tendo [TR<sub>totais</sub>] 50g/L.

Componentes	PM (g/mol)	[TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	[TR <sup>3+</sup> ]	Alimentação	
		Mol/L	Mol/L	g/L TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325,82	6,41E-02	1,28E-01	20,9	41,8
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	328,2	3,96E-03	7,92E-03	1,3	2,6
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1021,4	4,65E-03	2,79E-02	4,75	9,5
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	336,48	5,16E-02	1,03E-01	17,35	34,7
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348,7	6,60E-03	1,32E-02	2,3	4,6
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	352	5,68E-04	1,14E-03	0,2	0,4
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362,6	3,86E-03	7,72E-03	1,4	2,8
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	747,6	3,34E-04	1,34E-03	0,25	0,5
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	373	9,38E-04	1,88E-03	0,35	0,7
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	377,8	2,65E-04	5,29E-04	0,1	0,2
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	382,6	2,61E-04	5,23E-04	0,1	0,2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225,81	4,43E-03	8,86E-03	1	2
SOMATÓRIO		1,42E-01	3,02E-01	50,00	100
Somatório de TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de médios e pesado (Sm ao Y)		1,73E-02			
Somatório de TR <sup>3+</sup> de médios e pesado (Sm ao Y)		3,52E-02			

## 2.1. Ensaio com os reagentes ureia e peróxido de hidrogênio

Os ensaios foram realizados em um mini reator em sistema fechado, acoplado a um condensador e a um termômetro, como mostrado na figura 1. Adicionou-se ao reator 300 mL do licor sintético 50g/L, com o valor do pH ajustado previamente com pastilhas de NaOH e uma determinada quantidade de uréia. Em seguida o sistema foi aquecido até temperatura de 70°C e adicionado certo volume de peróxido de hidrogênio por gotejamento constante, com auxílio de um funil de separação. A partir deste momento passou-se a contar o tempo de hidrólise. Depois de transcorrido o tempo reacional, o precipitado foi filtrado à vácuo em funil de Büchner à quente e lavado com água destilada.

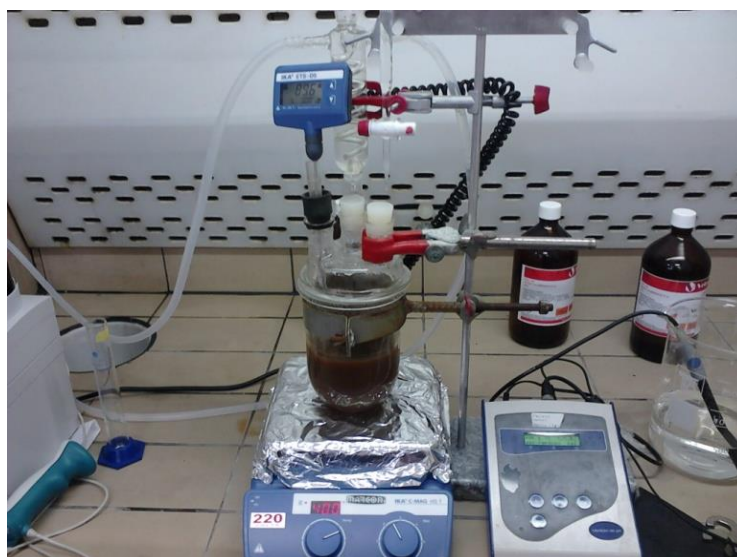


Figura 1. Aparelhagem utilizada nos testes.

Para a determinação das melhores condições de precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV, por hidrólise de uréia e uso de peróxido de hidrogênio como oxidante, foram investigadas as seguintes variáveis: temperatura de precipitação do cério, tempo de hidrólise, relação ureia/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e efeito do pH inicial do licor.

## 2.2. Ensaio com o par permanganato de potássio/carbonato de sódio

Na primeira etapa de testes foram preparadas soluções de KMnO<sub>4</sub> 0,2 mol/L para oxidação do Ce<sup>3+</sup>, assim como soluções de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,2 mol/L e 0,25 mol/L para precipitação do cátion e ajuste do pH da solução, respectivamente. Ambas as soluções foram preparadas dissolvendo-se os sais em água destilada. Os valores de concentração dos reagentes e do licor foram baseadas na literatura (Abreu & Moraes, 2010). Já para a segunda fase dos ensaios, preparou-se uma solução mista de KMnO<sub>4</sub> 0,01 mol/L e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,02 mol/L, sendo que o controle do pH foi efetuado com uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,02 mol/L.

A etapa preliminar dos testes foi realizada em béqueres com agitação magnética a temperatura ambiente (25 ± 1°C). Utilizou-se um volume de 100 ml do licor de cloretos de terras-raras 50 g/L. A oxidação do Ce (III) a Ce (IV) e a posterior precipitação do Ce(IV) ocorreu por meio da adição das soluções de KMnO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ambas 0,2 mol/L, respectivamente. O controle do pH durante todo o experimento foi feito pela adição manual de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,25 mol/L). Depois de precipitado, o sólido foi filtrado à vácuo em funil de Büchner e lavado com água destilada.

Na segunda etapa, inspirada pelo trabalho de Awwal e Filgueiras (1988), trabalhou-se em um mini reator em sistema fechado, acoplado a um condensador e a um termômetro. O mesmo sistema apresentado na Figura 1. Adicionou-se ao reator 150 mL do licor 50g/L, com o valor do pH ajustado previamente com solução de HCl 0,01 mol/L. Em seguida o sistema foi aquecido e só depois de atingir determinada temperatura é que a solução mista de KMnO<sub>4</sub> 0,01 mol/L e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,02 mol/L foi adicionada com auxílio de uma dosadora automática marca Metrohm, modelo 865 Dosimat plus. A partir deste momento passou-se a contar o tempo de hidrólise. Depois de transcorrido o tempo reacional, o valor do pH foi ajustado com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,25 mol/L e o precipitado filtrado à vácuo em funil de Büchner à quente e lavado com água destilada.

Nas duas etapas de testes o filtrado e o licor foram submetidos à análise dos elementos terras-raras leves e Sm por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Precipitação com ureia e peróxido de hidrogênio

Em cada teste foi variado um dos parâmetros e mantendo os outros quatro fixos de acordo com a literatura (UMEDA & ABRÃO, 1975), sendo eles: volume da solução de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 300 mL (15g TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); relação ureia/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3 (45g); relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 75mL; pH inicial do licor: 2,0 e temperatura: 90°C. Pode-se verificar os resultados obtidos nos testes de oxidação e posterior precipitação do Ce com peróxido de hidrogênio e ureia, respectivamente, nas figuras de 2 a 6 mostradas abaixo.

Os parâmetros que apresentaram porcentagem de precipitação de cério acima de 90% foram temperatura de hidrólise: 95°C, tempo de hidrólise: 5h, relação ureia/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4, relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4 e pH inicial do licor: 3. Porém, os outros elementos terras raras também foram precipitados.

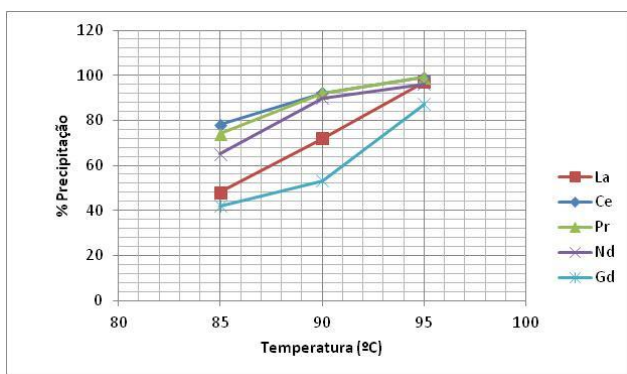


Figura 2. Resultados de precipitação de terras raras em função da Temperatura de hidrólise.

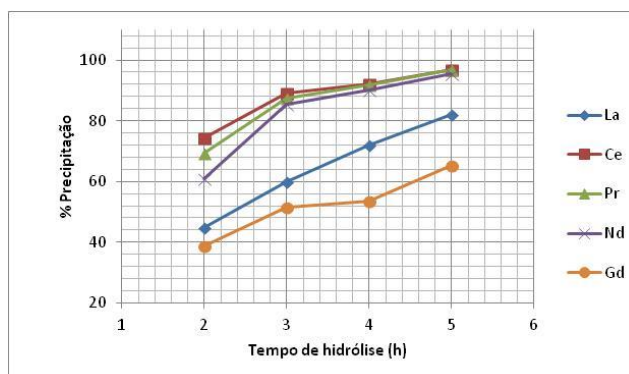


Figura 3. Resultados de precipitação de terras raras em função do tempo de hidrólise.

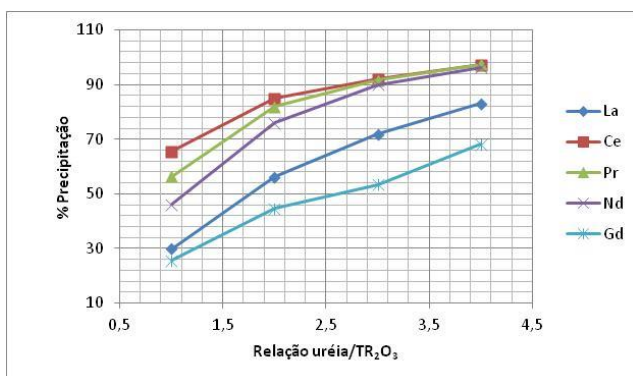


Figura 4. Resultados de precipitação de terras raras em função da relação ureia/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

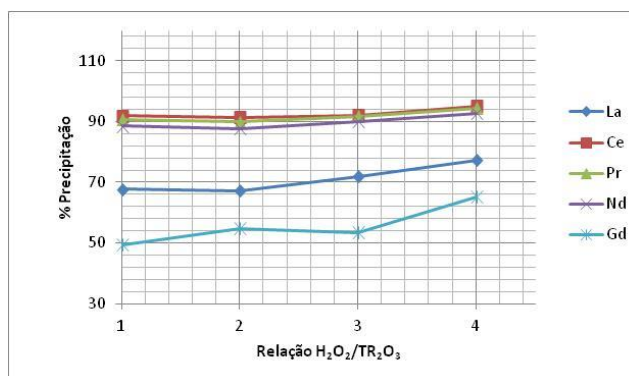


Figura 5. Resultados de precipitação de terras raras em função da relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

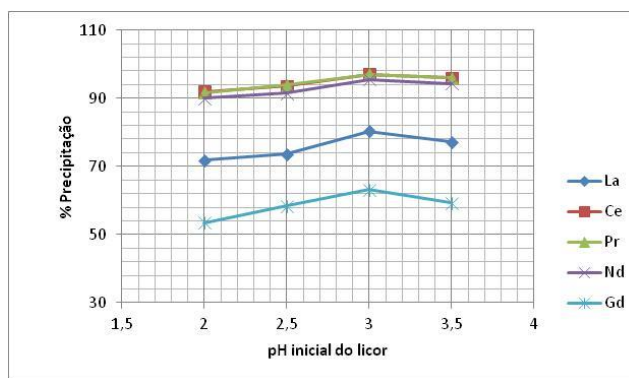


Figura 6. Resultados de precipitação de terras raras em função do pH inicial do licor.

### 3.2. Precipitação com o par permanganato de potássio/carbonato de sódio

Os testes iniciais confirmaram a informação encontrada na literatura, ou seja, o melhor valor de pH inicial do licor para oxidar e precipitar o Ce é 3,0.

Outros testes foram realizados para confirmação de outros parâmetros encontrados na literatura, como o excesso estequiométrico da solução de KMnO<sub>4</sub> e as concentrações dos reagentes. Porém os resultados encontrados nessa fase não foram consistentes, já que não apresentaram valores satisfatórios de precipitação de cério, além da precipitação juntamente com o Ce<sup>4+</sup> das outras terras-raras, impossibilitando sua separação.

Já na segunda etapa do trabalho quando se trabalhou com sistema fechado, altas temperaturas e adição de uma solução mista de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , estudou-se os seguintes parâmetros: Temperatura de hidrólise: 30°C, 60°C e 90°C; Tempo de hidrólise: 1h, 2h, 3h e 4h; pH de filtração: 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5 e pH inicial do licor: 1, 2, 3 e 4. O sistema utilizado foi o apresentado na Figura 1.

Em cada teste foi variado um dos parâmetros e mantendo os outros três fixos de acordo com a literatura (Awwal & Filgueiras, 1988), sendo eles: pH inicial do licor: 3,0; temperatura de hidrólise: 90°C; tempo de hidrólise: 4 h e pH de filtração: 2,5.

Podem-se verificar os resultados obtidos com esta segunda batelada de testes nas figuras de 7 a 10 mostradas abaixo.

Os parâmetros que apresentaram alta porcentagem de precipitação de cério, aproximadamente 100%, e pequena precipitação das outras terras-raras foram: temperatura de hidrólise: 90°C, tempo de hidrólise: 2 h, pH de filtração: 3,5 e pH inicial do licor igual a 4.

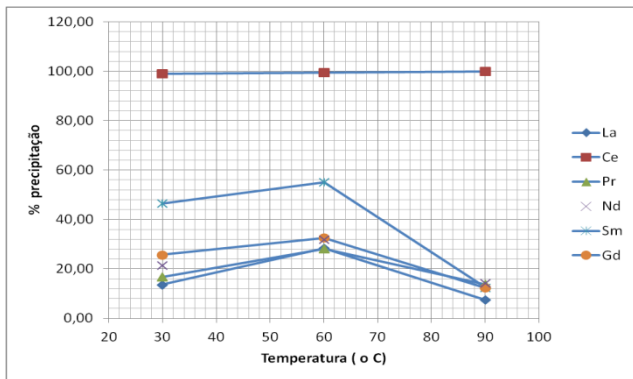


Figura 7. Resultados de precipitação de terras raras em função da Temperatura de hidrólise.

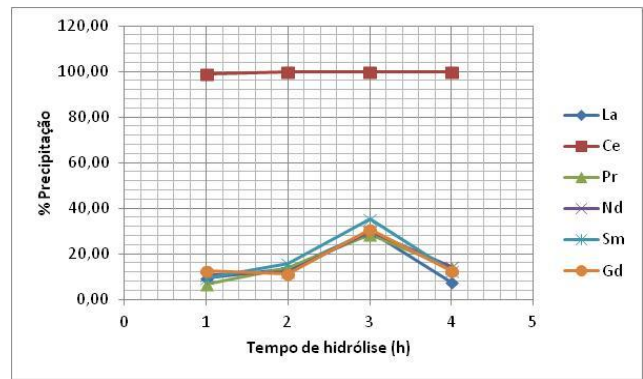


Figura 8. Resultados de precipitação de terras raras em função do tempo de hidrólise.

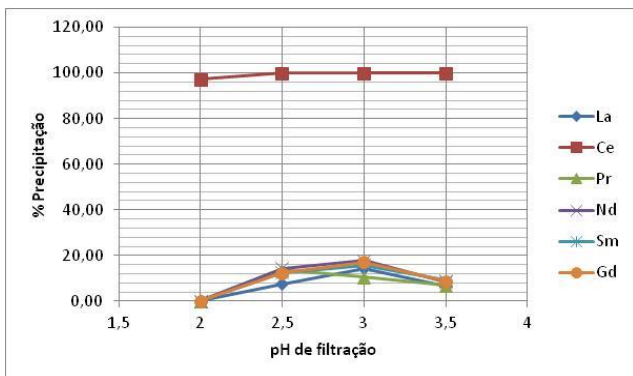


Figura 9. Resultados de precipitação de terras raras em função do pH de filtração.

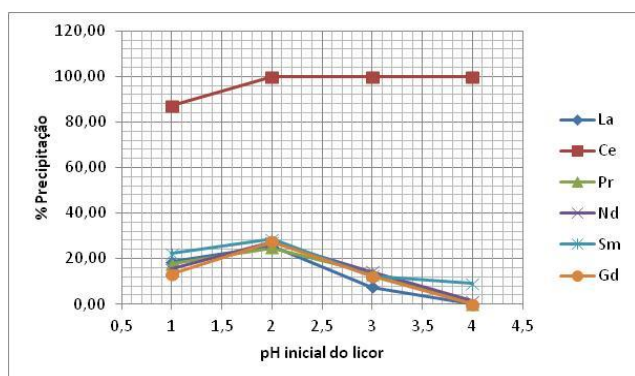


Figura 10. Resultados de precipitação de terras raras em função do pH inicial do licor.

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A metodologia testada com o par ureia e peróxido de hidrogênio mostrou-se eficiente na remoção de elementos terras raras leves do licor sintético de monazita por precipitação fracionada, já que na maioria dos ensaios a porcentagem de precipitação destes ultrapassou 50%. Todavia, a mesma não se mostrou seletiva em relação ao Ce.

Os valores encontrados para os parâmetros reacionais na precipitação do Ce com permanganato de potássio e carbonato de sódio se mostraram um pouco diferentes dos utilizados como referência na literatura, já os resultados para a separação do Ce por precipitação seletiva se mostra eficaz. Assim, sugere-se que novos ensaios de precipitação sejam realizados com objetivo de aperfeiçoar a rota.

#### **5. REFERÊNCIAS**

ABRÃO, A., 1994. Química e tecnologia das terras-raras, Série Tecnologia Mineral n° 66, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, pp. 1-5.

ABREU, R.D., MORAIS, C. A., 2010. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering*, v. 23, pp. 536-540.

AWWAL, M.A., FILGUEIRAS, S. A. C., 1988. Separação e purificação de gadolínio e outras terras-raras e ítrio, Relatório de Progresso DETQ-010/88, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, NUCLEBRAS.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N., 1992. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, v. 37 (5), pp. 197-210.

MENEZES, M.F., GOMES, R.P., SANTOS, R. L. C., 1996. Influência do pH na precipitação de oxalato de ítrio. Comunicação Técnica apresentada ao 36° Congresso Brasileiro de Química, CT1996-414-00.

MORAIS, C.A., CIMINELLI, V.S.T., 2004. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, v.73, pp. 237-244.

MORAIS, C.A., BENEDETTO, J. S., CIMINELLI, V.S.T., 2003. Recovery of cerium by oxidation/hydrolysis with  $\text{KMnO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ . In: Proc. Conference of Metallurgists. TMS, Vancouver, pp. 1773-1782.

PRESTON, J.S., COLE, P.M., CRAIG, W.M., FEATHER, A.M., 1996. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part1: leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, v. 41, pp. 1-19.

UMEDA, K., ABRÃO, A., 1975. Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras e precipitação homogênea com uréia – água oxigenada, Instituto de Energia Atômica, Publicação IEA N° 382, São Paulo – Brasil.

