

USO DE AGENTES OXIDANTES/PRECIPITANTES PERMANGANATO/CARBONATO E PERÓXIDO/UREIA PARA PRECIPITAÇÃO SELETIVA DO ÍON CÉRIO

Flávia Alves Ferreira¹
Rafael de Carvalho Gomes²
Marisa Nascimento³

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 presente 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 os pares permanganato/carbonato e peróxido/uréia como agentes oxidantes/precipitantes para a 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; Oxidação.

USE OF AGENTS OXIDANTS/PRECIPITATING PERMANGANATE/ CARBONATE PEROXIDE /UREA FOR SELECTIVE PRECIPITATION OF CERIUM ION

Abstract

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

Keywords: Rare earth; Cerium; Precipitation, Oxidation.

I 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 [1].

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 (Ce) 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 [2].

Abreu e Morais [3] descrevem um método simplificado para precipitação do Ce tetravalente em meio sulfúrico. Morais e Ciminelli [4] 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 *et al.* [5] reali-

¹Química, M.Sc., Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: falves@cetem.gov.br

²Engenheiro Químico, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil. E-mail: rgomes@cetem.gov.br

³Engenheira Química, D.Sc., Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: marisa@cetem.gov.br

zaram 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 [6].

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

Umeda e Abrão [7] obtiveram óxido cérico (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 uréia na presença de água oxigenada, a partir dos cloretos de terras raras contendo todos os lantanídeos, provenientes da industrialização da monazita.

O presente teve como objetivo estudar a precipitação do íon Ce a partir de um licor clorídrico de terras raras. Foram testados os pares permanganato/carbonato e peróxido/uréia como agentes oxidantes/precipitantes para a precipitação seletiva do íon Ce. 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.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O licor sintético de cloretos de TR foi preparado a quente a partir de seus óxidos através da adição de ácido clorídrico (HCl) com excesso estequiométrico. Antes da adição do HCl foi feita uma pasta da mistura de óxidos

com adição de um pouco de água destilada em um béquer, para facilitar a solubilização do mesmo. Após o preparo dessa pasta o béquer foi colocado em uma chapa de aquecimento e adiciona-se o HCl aos poucos. O cloreto ficou completamente formado no momento que solução tornou-se límpida. Após esse processo o béquer foi mantido em aquecimento para redução do volume inicial de ácido+água até formação de uma pasta úmida. À pasta final foi adicionado água destilada para a solubilização da mesma sendo a mistura transferida para um balão volumétrico o qual em seguida foi 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 conforme Alwwal e Filgueiras [8]. 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.

2.1 Ensaios com os Reagentes Ureia e Água Oxigenada

Os ensaios foram realizados nos laboratórios de hidrometalurgia do CETEM 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 hidróxido de sódio (NaOH) e uma determinada quantidade de uréia. Em seguida o sistema foi aquecido até a temperatura de 70°C e adicionado certo volume de água oxigenada 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 a vácuo em funil de Büchner à quente e lavado com água destilada.

Tabela I. Licor sintético preparado para a realização dos ensaios tendo com concentração de óxidos de terras raras totais de 50 g/L

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

Para a determinação das melhores condições de precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV, por hidrólise de uréia e uso de água oxigenada como oxidante, foram investigadas as seguintes variáveis: temperatura de precipitação do cério, tempo de hidrólise, relação ureia/ R_2O_3 , relação H_2O_2 /Ce e efeito do pH inicial do licor.

2.2 Ensaios com o Par Permanganato de Potássio/Carbonato de Sódio

Na primeira etapa de testes foram preparadas soluções de $KMnO_4$ 0,2 mol/L para oxidação do Ce^{3+} , assim como soluções de Na_2CO_3 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 [3]. Já para a segunda fase dos ensaios, preparou-se uma solução mista de $KMnO_4$ 0,01 mol/L e Na_2CO_3 0,02 mol/L, sendo que o controle do pH foi efetuado com uma solução de Na_2CO_3 0,02 mol/L.

A etapa preliminar dos testes foi realizada em béqueres com agitação magnética a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ C$). 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 $KMnO_4$ e Na_2CO_3 , ambas 0,2 mol/L, respectivamente. O controle do pH durante todo o experimento foi feito pela adição manual de solução de Na_2CO_3 (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 [8], 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

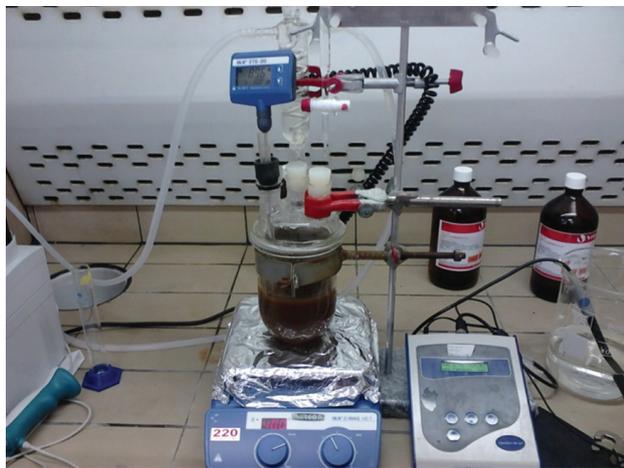


Figura 1. Aparelhagem utilizada nos testes. Chapa de aquecimento com controle de temperatura da marca IKA. Reator em vidro borossilicato com condensador de vidro. Aparelho medidor de pH marca MS Tecnonon.

do pH ajustado previamente com solução de HCl 0,01 mol/L. Em seguida o sistema foi aquecido e só depois de atingir a temperatura determinada para cada teste é que a solução mista de $KMnO_4$ 0,01 mol/L e Na_2CO_3 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_2CO_3 0,25 mol/L e o precipitado filtrado a vácuo em funil de Büchner a 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 ótica com plasma induzido (ICP-OES).

3 RESULTADOS

3.1 Precipitação com Ureia e Água Oxigenada

Para cada ensaio de precipitação com ureia e água oxigenada, sempre um dos parâmetros foi variado enquanto os demais foram mantidos constantes, seguindo o critério adotado por Umeda e Abrão [7] sendo eles: volume da solução de R_2O_3 : 300 mL (15g R_2O_3); relação uréia/ R_2O_3 : 3 (45g); relação H_2O_2 / R_2O_3 : 75mL; pH inicial do licor: 2,0 e temperatura: $90^\circ C$.

Pode-se verificar os resultados obtidos nos testes de oxidação e posterior precipitação do Ce com peróxido de hidrogênio e uréia, respectivamente, nas Figuras de 2 a 5.

Os parâmetros que apresentaram porcentagem de precipitação de cério acima de 90% foram a temperatura de hidrólise de $95^\circ C$, o tempo de hidrólise de 5h, a relação uréia/ R_2O_3 de 4, a relação H_2O_2 / R_2O_3 de 4 e o pH inicial do licor de 3. Apesar do valor elevado de recuperação, os outros elementos terras raras também foram precipitados. Na maioria dos ensaios a porcentagem de precipitação para todas as terras raras ultrapassou 50%.

3.2 Precipitação com o Par Permanganato de Potássio/Carbonato de Sódio

Para os ensaios de precipitação com o par permanganato de potássio/carbonato de sódio, os primeiros resultados obtidos 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 $KMnO_4$ e as concentrações dos reagentes. Porém os resultados

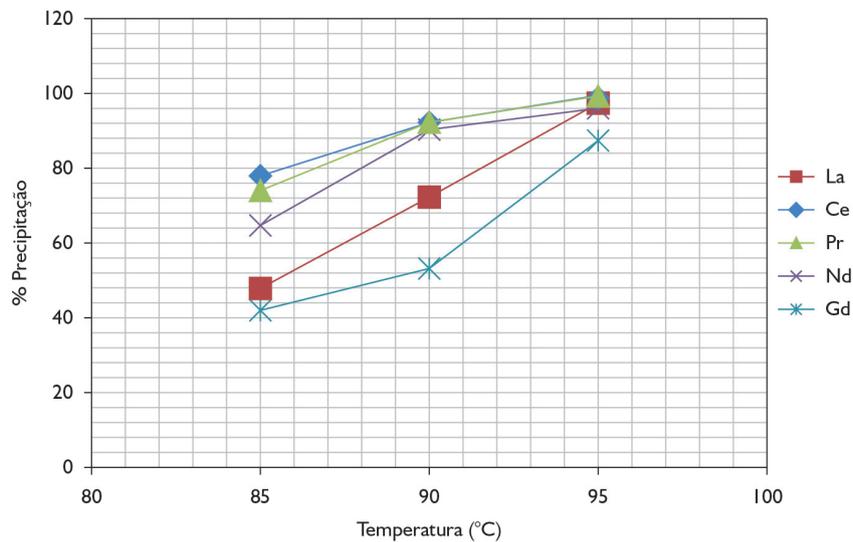


Figura 2. Resultados da precipitação de terras raras em função da Temperatura de hidrólise.

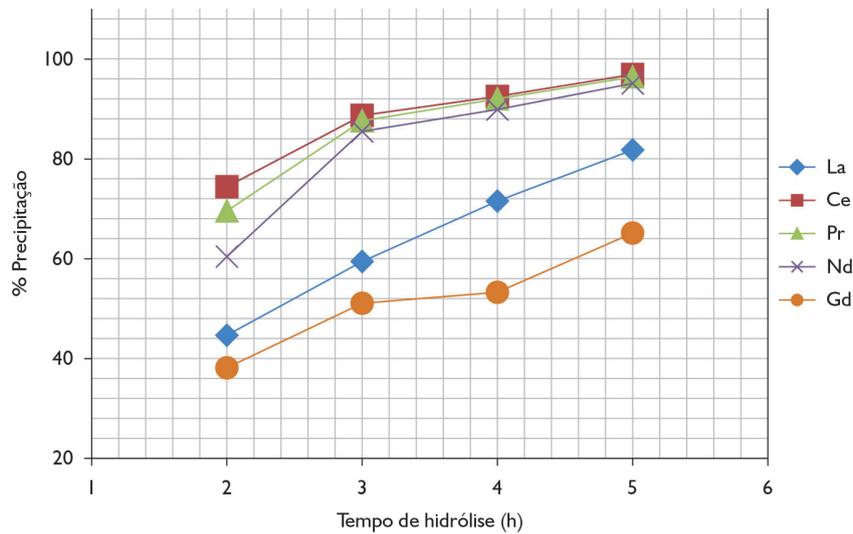


Figura 3. Resultados de precipitação da terras raras em função do tempo de hidrólise.

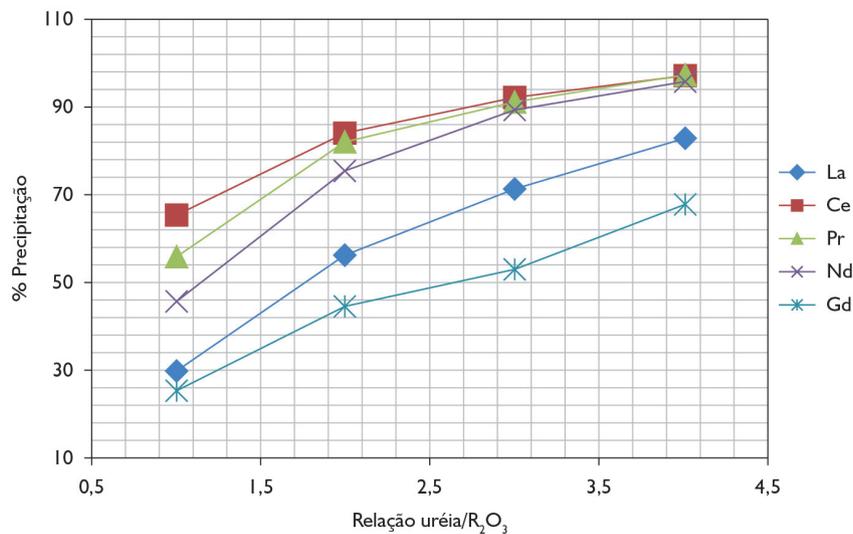


Figura 4. Resultados da precipitação de terras raras em função da relação uréia/R₂O₃.

encontrados nessa fase não foram consistentes, já que não apresentaram valores satisfatórios de precipitação de cério, além da precipitação juntamente com o Ce^{4+} 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 $KMnO_4$ e Na_2CO_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 é o mesmo apresentado pela Figura 1.

Em cada teste foi variado um dos parâmetros e mantendo os outros três fixos seguindo o mesmo critério

adotado por Awwal e Filgueiras [8], sendo eles: pH inicial do licor: 3,0; temperatura de hidrólise: 90°C; tempo de hidrólise: 4 h e pH de filtração: 2,5.

Os resultados obtidos nessa segunda etapa de ensaios estão apresentados em diagramas nas Figuras de 6 a 9. Pode ser observado a alta seletividade para precipitação do Ce em comparação com as demais terras raras. 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.

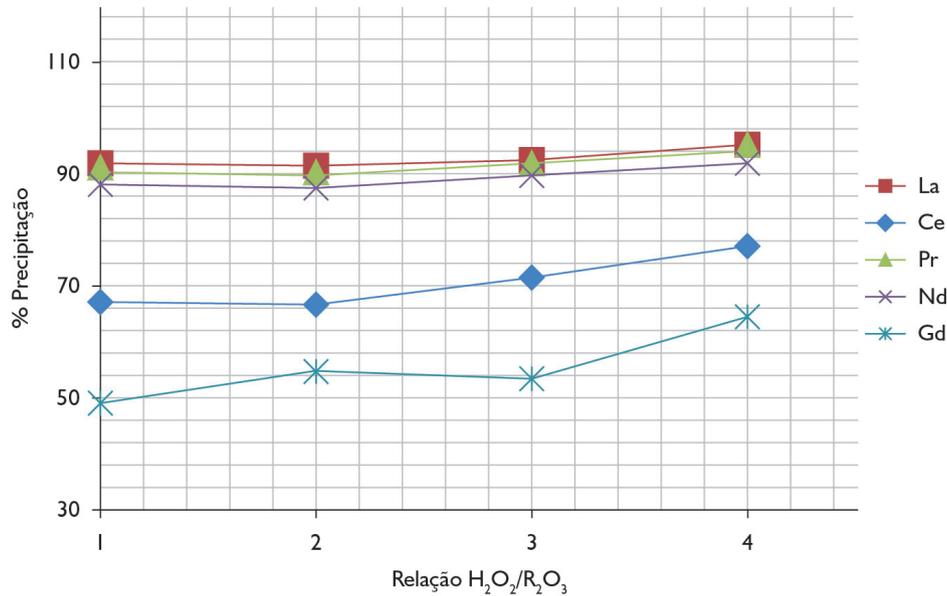


Figura 5. Resultados da precipitação de terras raras em função da relação H_2O_2/R_2O_3 .

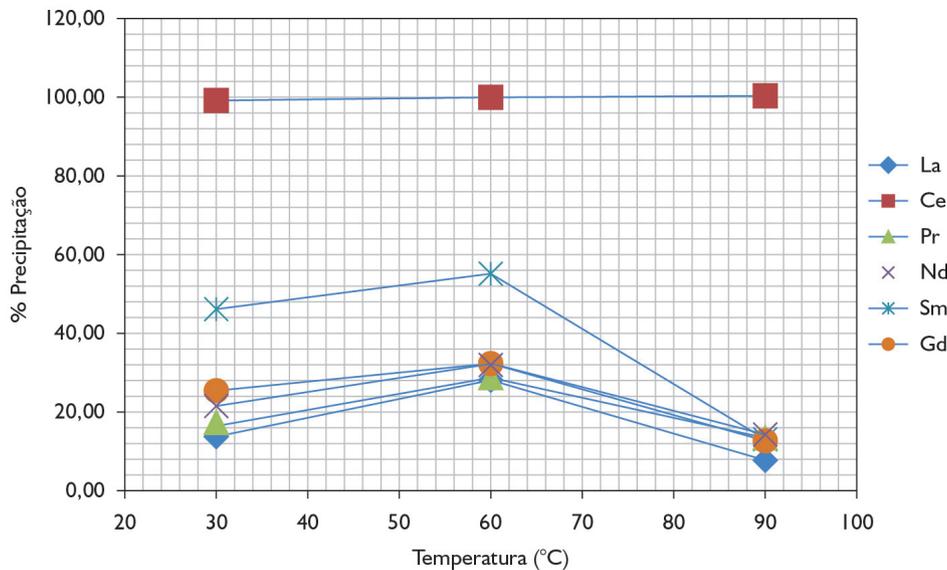


Figura 6. Resultados da precipitação de terras raras em função da Temperatura de hidrólise.

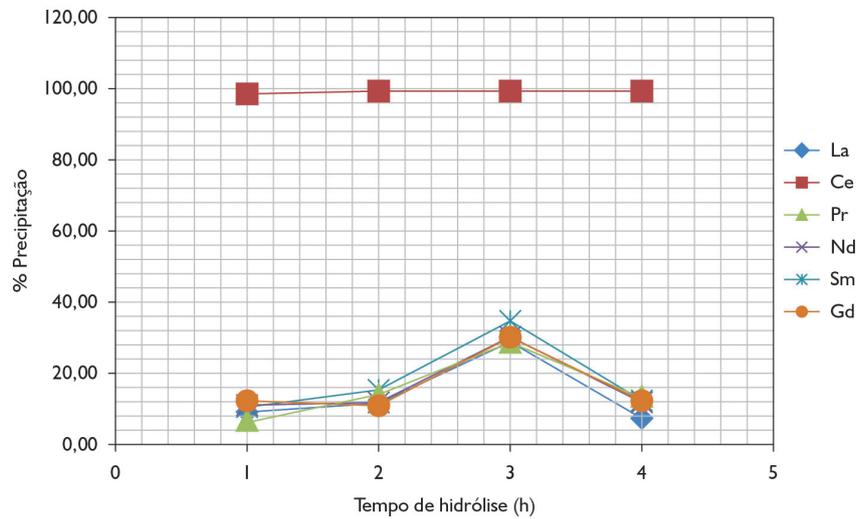


Figura 7. Resultados da precipitação de terras raras em função do tempo de hidrólise.

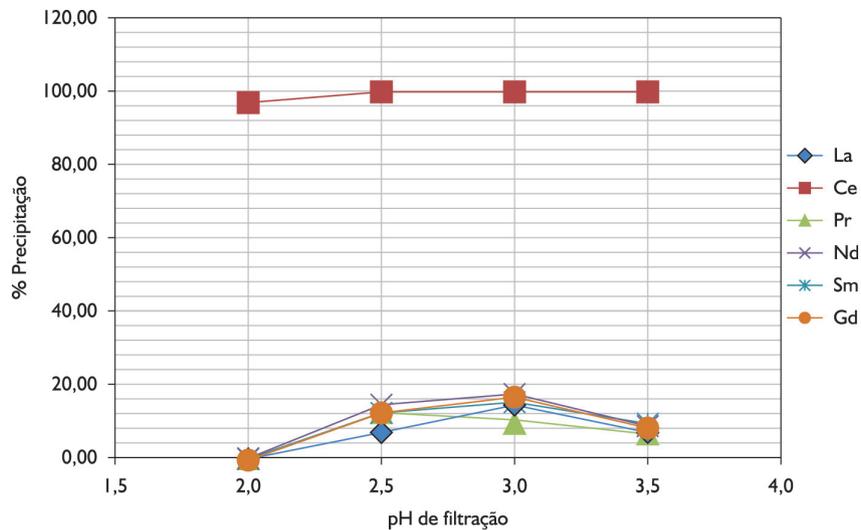


Figura 8. Resultados da precipitação de terras raras em função do pH de filtração.

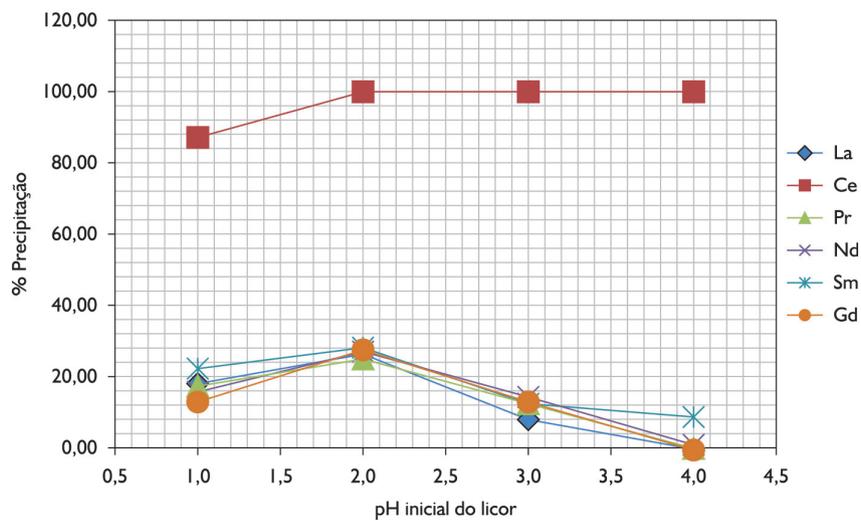


Figura 9. Resultados da precipitação de terras raras em função do pH inicial do licor.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia testada com o par uréia /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 mostram melhores em comparação com os resultados com par uréia/peróxido de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- 1 Abrão A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM; 1994. Série Tecnologia Mineral, 66.
- 2 Gupta CK, Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*. 1992;37(5):197-248. <http://dx.doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>
- 3 Abreu RD, Morais CA. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering*. 2010;23(6):536-540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.010>
- 4 Morais CA, Cimminelli VST. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2004;73(3-4):237-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.008>
- 5 Preston JS, du Preez AC. Solvent-extraction Processes for the Separation of Rare-Earth Metals. In: *International Solvent Extraction Community – ISEC. Solvent Extraction 90: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 1990 – ISEC'90; 1990 July 8-21; Kyoto, Japan*. New York: Elsevier; 1990.
- 6 Menezes MF, Santos RLC, Gomes RP, Sá RGQ. Influência do pH na precipitação de oxalato de ítrio $Y_2(C_2O_4)_3$. In: *Universidade de São Paulo – USP. Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Química; 1-5 setembro 1996; São Paulo, Brasil*. São Paulo: USP; 1996. p. 3-17.
- 7 Umeda K, Abrão A. Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos das terras raras, precipitação homogênea com uréia-água oxigenada. São Paulo: Instituto de Energia Atômica; 1975. Publicação, 382.
- 8 Awwal MA, Filgueiras SAC. Separação e purificação de gadolínio e outras terras-raras e ítrio [Relatório de Progresso DETQ-010/88]. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/NUCLEBRAS; 1988.

Recebido em: 31 Jan. 2014

Aceito em: 04 Ago. 2014