

Claudia C.B.S. Carneiro, Judith F. Rodrigues
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
Universidade Federal do Ceará - Cx. Postal 3010
Fortaleza - CE

Recebido em 23/06/83 — 20/12/83

ABSTRACT- Two possible methods of rare earth separation based on their different basicities and on their interaction with polyacrylamides are presented. The method of fractional gel formation did not show good results but the fractional precipitation and flocculation looks feasible.

Os elementos terras raras, abundantes na areia monazítica brasileira (contêm 60 a 65% em óxido de T.R.)¹, são empregados em importantes setores industriais, que exigem um produto de elevado grau de pureza. Como eles são quimicamente muito semelhantes, a separação dos elementos individuais e a sua posterior purificação são extremamente complicadas, sendo necessárias centenas de operações para preparar um desses elementos relativamente puro. A cristalização fracionada, a precipitação fracionada, a troca iônica e a extração com solventes formam o conjunto de métodos clássicos de separação de T.R.. Destes métodos, a troca iônica tem sido, e continua sendo, o mais importante e aplicado, o que não impede o constante interesse na busca de outros (ou variantes destes) mais rápidos, simples e eficientes.

Poliacrilamidas hidrolisadas de alto peso molecular interagem com Tb(III) em solução aquosa formando, em condições apropriadas de pH, um gel. O gel com CFN10 (poliacrilamida com % de acrilato 1,1) forma-se com a adição de base, caracterizando a participação de hidróxido de Tb(III) no processo². Os pHs de precipitação dos hidróxidos de T.R. são diferentes entre si (diminuem com o aumento do número atômico)³. Esta variação de pH deve refletir também no pH de formação dos géis com poliacrilamida, o que serviu como base para a tentativa de separação de terras raras individuais utilizando este copolímero.

Foram feitas duas tentativas de separação, uma pela preparação fracionada dos géis, e outra, pela precipitação e floculação fracionadas dos hidróxidos de terra rara. Em ambas foi utilizada a mistura de cloretos de T.R. procedente da "Nuclemon" Usina Santo Amaro, que contém, em geral, 47,6% em óxido de Ce, 22,4% em óxido de

La, 18,3% em óxido de Nd, 4,9% em óxido de Pr, 2,2% em óxido de Sm e o restante em óxidos de Y, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd e Eu¹.

1ª Tentativa - Preparação fracionada dos géis

A experiência foi iniciada com a oxidação do Ce(III) e Ce(IV), partindo de 100 ml de uma solução 0,06M da mistura de TRCl₃. O pH foi ajustado para 2,0 com H₂SO₄ e a solução aquecida até 70°C, quando adicionou-se H₂O₂, que foi escolhido como agente oxidante por não contaminar a solução. A temperatura foi mantida por aproximadamente 1 hora, observando-se o surgimento de um precipitado alaranjado, característico de hidróxidos de Ce(IV). A seguir, acrescentou-se 50 ml de CFN10 0,04M e aumentou-se progressivamente o pH da mistura, verificando-se a formação gradativa dos géis. O 1º gel foi formado a pH 3,2 e retirado da solução por filtração. Procedeu-se de forma semelhante para a separação dos outros 3 géis, que foram obtidos nos pHs 4,5, 4,8 e 8,3. A partir deste pH não foi observada formação adicional de gel. A solução remanescente final possuía uma coloração alaranjada intensa, indicando que uma fração considerável do conteúdo original de Cério(IV) (cujos hidróxidos seriam os primeiros a precipitarem) continuava na solução. Pelo exposto, concluiu-se que o CFN10, em excesso, estava protegendo as partículas coloidais de hidróxidos de terras raras, inibindo a precipitação. Os resultados são suficientemente claros e conclusivos da inadequação do método para a separação de íons terras raras, sendo desnecessário um estudo analítico quantitativo dos géis e da solução remanescente final.

2ª Tentativa - Precipitação e Floculação Fracionadas

A precipitação fracionada de terras raras, baseada nas suas diferenças de basicidades, apresenta como uma das suas desvantagens a natureza do precipitado, muito fino, gelatinoso e difícil de filtrar, o que torna o método experimentalmente muito tedioso. Por outro lado, poliacrilamidas hidrolisadas (HPAM), como os polieletrólitos em geral, servem, não só para proteger partículas coloidais, inibindo sua precipitação, com também para aglomerá-las, fazendo-as flocular. Daí pensar em utilizar estas poliacrilamidas na floculação das partículas de hidróxido de T.R., o que facilitaria a filtração. Além do mais a interação HPAM - T.R. sendo forte, a remoção do hidróxido deve ser mais completa do que pela simples precipitação.

Para a oxidação do cério foi utilizado o

procedimento descrito no ítem anterior. A seguir, ajustou-se o pH com NH_4OH e deixou-se o sistema em repouso para promover uma precipitação mais completa do hidróxido de T.R. a ser separado. Desta forma, pode-se ajustar o pH em um valor um pouco mais baixo daquele que seria necessário para uma precipitação imediata, o que diminui a possibilidade de precipitação de outros hidróxidos de T.R. Adicionou-se a poliacrilamida, ocorrendo uma completa floculação do hidróxido formado. O floculado foi facilmente filtrado, e depois de calcinado, analisado. A % de Ce, Pr e Nd foi determinada por espectroscopia UV/VIS⁴ e o conteúdo total de íons T.R. por titulação com EDTA. Cério também foi analisado por iodometria. Procedeu-se de forma semelhante para a precipitação e floculação das outras frações. Os pHs foram escolhidos com base nos pHs de precipitação dos vários hidróxidos³ e a adição do CFN10 foi feita gota a gota até que todas as partículas floculassem. O período de repouso do sistema antes da adição do CFN10, referido como tempo de precipitação, foi determinado em função da velocidade de precipitação. Os dados estão na tabela 1, que apresenta também as massas de óxidos de T.R. nos floculados e na solução remanescente final. Nota-se que, diferente da tentativa anterior de separação, o % T.R. que permanece em solução depois de pH 8,5 é muito pequeno, sendo menor de 5%.

Tabela 1. Condições de Precipitação e Floculação

Floc. Nº	Óxido de T.R. (mg)	pH	CFN10 0,04M (ml)	Tempo de pptção(h)
1	412	5,5	5,0	24
2	66	6,8	1,5	18
3	29	7,2	0,5	3
4	85	7,5	1,5	24
5	119	8,1	1,5	6
6	19	8,5	1,5	65
Sol. Nº 6	36	-	-	-

A tabela 2 contém os resultados das análises dos floculados e da solução remanescente final, assim como os fatores de enriquecimento das várias frações. Os dados da composição dos floculados indicam que a oxidação do cério foi incompleta, pois um 29 precipitado deste íon ocorre com máximo no pH 7,5, onde hidróxido de Ce(IV) já deveria ter precipitado completamente. Nota-se também, pela tabela, que houve um razoável enriquecimento do floculado 1 em Ce e dos floculados 2,3 e 4 em Nd e Pr. Como Sm e La não foram determinados individualmente, torna-se difícil afir-

mar com segurança a causa do enriquecimento da mistura La, Sm e outros. Provavelmente, os floculados 2 e 3 estarão enriquecidos em Sm e os floculados 5,6 e a solução 6 em La, desde que o hidróxido de La apresenta uma maior solubilidade³.

Tabela 2. Composição e Fatores de Enriquecimento dos Floculados

Floc. Nº	Composição % Molar				Fatores de Enriquecimento			
	Ce	Nd	Pr	La,Sm, outros	Ce	Nd	Pr	La,Sm, outros
1	70	6	-	24±5	1,7	-	-	-
2	9	31	5	55±5	-	1,6	1,0	1,6
3	14	31	7	48±5	-	1,6	1,4	1,4
4	18	35	8	39±5	-	1,8	1,6	1,1
5	14	16	5	65±5	-	-	1,0	1,9
6	6	-	-	94±5	-	-	-	2,7
Sol. Nº 6	-	-	-	95±5	-	-	-	-
Sol. Orig.	40	20	5	35±5	-	-	-	-

Os fatores de enriquecimento obtidos são inferiores aos obtidos por Umeda e Abrão¹, quando utilizaram precipitação homogênea fracionada por hidrólise de uréia. Os máximos destes valores foram 2,0 para o Ce, 2,3 para o Nd, 2,1 para o Pr e 3,2 para o La. Os resultados no entanto parecem suficientes para afirmar que o nosso método é potencialmente viável, visto que ainda não foi feita nenhuma otimização do processo de precipitação e floculação. A própria oxidação do Ce(III) também pode ser melhorada, e outros processos utilizados, como o sugerido recentemente por Pavarin (1982)⁵.

Referências Bibliográficas

1. K. Umeda; Dissertação de Mestrado: "Separação de elementos das terras raras individuais por associação das técnicas de precipitação homogênea e de troca iônica", IEA, São Paulo(1973).
2. J.F. Rodrigues e F. Galebeck, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 1569 (1982).
3. T. Moeller e H.E. Kremers, Chem. Rev., 37, 97 (1945).
4. D.C. Stewart e D. Kato, Anal. Chem., 30, 164 (1958).
5. L.A. Pavarin; Dissertação de Mestrado: "Fatores que afetam a separação de terras raras pelo método de troca iônica", UNESP, Araraquara, (1982).

Agradecimentos

Agradecemos ao Professor Fernando Galebeck (UNICAMP) pelas poliacrilamidas e discussões e ao CNPq e OEA pelo apoio financeiro.