

# ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO DE CÉRIO EM MEIO CLORÍDRICO

## **Rafael de Carvalho Gomes**

Aluno de Graduação em Engenharia Química, 10º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: julho de 2011 a julho de 2012

rgomes@cetem.gov.br

## **Marisa Nascimento**

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.

marisa@cetem.gov.br

## **Flávia Alves Ferreira**

Coorientadora, Química, M.Sc.

falves@cetem.gov.br

## **1. INTRODUÇÃO**

Os elementos terras-raras (TR) 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. Na forma tetravalente, os íons de cério exibem comportamento químico diferente aos demais cátions de TR trivalentes.

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

## **2. OBJETIVO**

Obter uma metodologia para a separação de cério a partir de um licor sintético de terras-raras por oxidação e posterior precipitação, etapa realizada antes da separação dos demais elementos por extração por solvente.

## **3. METODOLOGIA**

A primeira etapa do processo tratou da preparação de um licor sintético de monazita. O licor de cloretos de TR foi preparado, à quente, em chapa de aquecimento, a partir de seus óxidos, com exceção do Ce, que utilizou-se o seu carbonato, através da adição de HCl com excesso. Antes da adição do HCl deve-se fazer uma pasta da mistura de óxidos e do carbonato 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 e compacta. A pasta final deve, então, ser transferida para um balão volumétrico que, em seguida, de ser avolumado com água destilada.

O licor foi preparado para apresentar uma concentração final de 50 g/L de cloretos de TR e uma porcentagem de 2.76% de cério.

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 retirados da literatura (ABREU; MORAIS, 2010). Já para a segunda fase dos ensaios, preparou-se uma solução mista de  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,02 mol/L, sendo que o controle do pH foi efetuado com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,02 mol/L.

A etapa preliminar dos testes foi realizada em béqueres com agitação magnética a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). 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  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ambas 0,2 mol/L, respectivamente. O controle do pH durante todo o experimento foi feito pela adição manual de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (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 (1988), trabalhou-se em um mini reator em sistema fechado, acoplado a um condensador e a um termômetro. 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  $\text{KMnO}_4$  0,01 mol/L e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,02 mol/L foi adicionada com auxílio de uma dosadora automática. 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 atômica com plasma induzido (ICP-OES).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{Ce}^{4+}$  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  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , estudou-se os seguintes parâmetros: Temperatura de hidrólise:  $30^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ ; 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 mostrado na Figura 1.

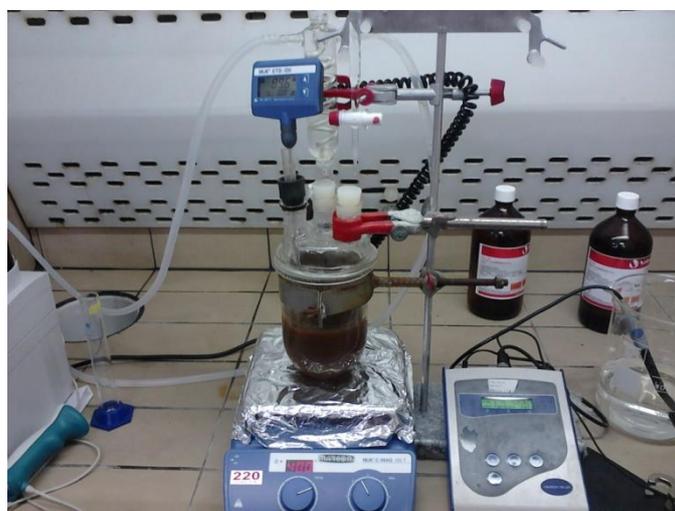


Figura 1 - Aparelhagem da Segunda Etapa dos testes

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 2 a 5 mostradas abaixo.

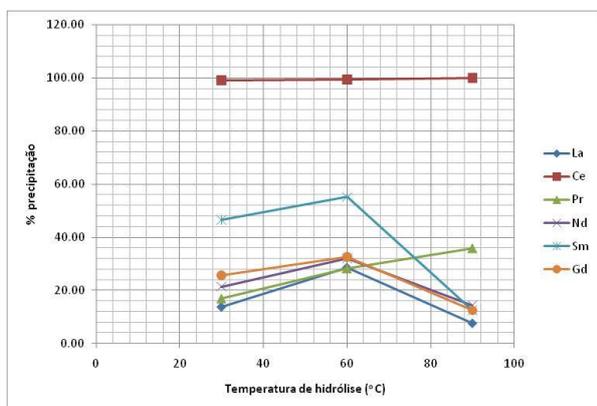


Figura 2 – Resultados de precipitação de terras raras em função da Temperatura de hidrólise

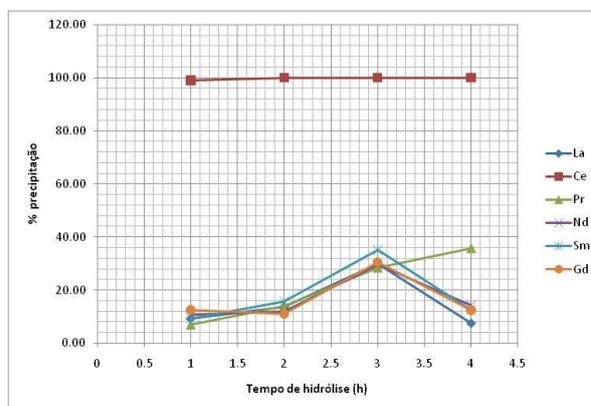


Figura 3 – Resultados de precipitação de terras raras em função do tempo de hidrólise

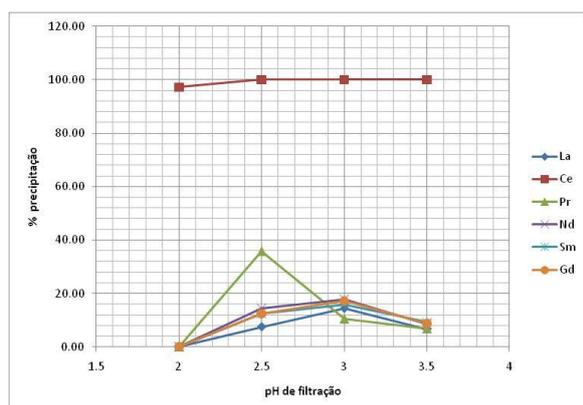


Figura 4 – Resultados de precipitação de terras raras em função do pH de filtração

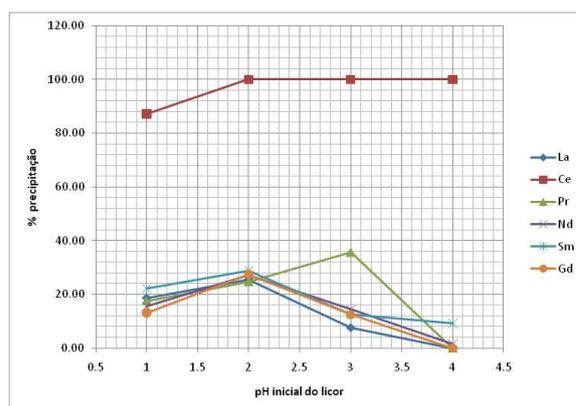


Figura 5 – Resultados de precipitação de terras raras em função do pH inicial do licor

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.

Os valores encontrados para os parâmetros reacionais se mostram um pouco diferentes dos utilizados como referência na literatura, no entanto, os resultados para a separação do Ce por precipitação seletiva se mostra eficaz. Assim, sugere-se que novos ensaios de precipitação sejam realizados com o objetivo de aperfeiçoar a rota.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço a estrutura dos laboratórios do Centro de Tecnologia Mineral – Cetem e o apoio da minha orientadora Marisa Nascimento. Agradeço também a ajuda de Bianca Manhães e Flávia Alves nas atividades no laboratório e fora dele e ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**, Série Tecnologia Mineral n° 66, 1994.

ABREU, R.; MORAIS, C. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. **Minerals Engineering**, 2010.

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

UMEDA, K.; ABRÃO, A. **Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras e precipitação homogênea com uréia – água oxigenada**, Instituto de energia atômica, SP – Brasil , fevereiro 1975.