



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**APROVEITAMENTO DE ÍTRIO E LANTÂNIO DE UM CARBONATO
DE TERRAS RARAS DE BAIXO TEOR EM CÉRIO, DE UM
CARBONATO DE ÍTRIO E DE UM ÓXIDO
DE TERRAS ÍTRICAS**

MARI ESTELA DE VASCONCELLOS

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

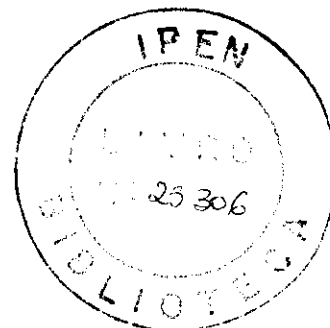
Orientador:
Dr. Alcídio Abrão

São Paulo
2006

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**APROVEITAMENTO DE ÍTRIO E LANTÂNIO DE UM CARBONATO DE
TERRAS RARAS DE BAIXO TEOR EM CÉRIO, DE UM CARBONATO
DE ÍTRIO E DE UM ÓXIDO DE TERRAS ÍTRICAS**

MARI ESTELA DE VASCONCELLOS



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientador:
Dr. Alcídio Abrão**

**SÃO PAULO
2006**

*Aos meus queridos pais,
Nestor (in memoriam) e Victória*

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao Técnico Divino M. Medeiros e ao Quím. José de Holanda Brandão pela ajuda durante a realização dos experimentos.

Aos colegas da Divisão de Caracterização de Materiais, em especial ao MSc. Marcos Antonio Scapin e ao Quím. Alder S. A. Pereira.

À Quím. Cleide M. da Silva por ter cedido seu laboratório para realização de pesagens de amostras.

Ao Dr. Jorge E. S. Sarkis por ter cedido seu laboratório para as análises das amostras por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido (ICP-OES).

Ao Dr. Walter R. Pedreira pela realização do controle analítico das amostras por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido - (ICP-MS)

Ao Washington de C. Lopes e Arlete V. S. Correia da Gerência de Importação - Exportação (IPEN), pela ajuda no levantamento de dados sobre compostos de terras raras.

À equipe de manutenção da Divisão de Tecnologia Química e Ambiental -MQT., em especial ao Edson Takeshi Osaki.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos Especiais

Ao Dr. Alcídio Abrão, meu profundo agradecimento por sua orientação, incentivo, apoio, estímulo e, principalmente, amizade.

Ao Dr. Carlos Alberto da Silva Queiroz, por ter confiado e cedido seu laboratório para a execução da parte experimental desta tese, enorme incentivo, apoio, sugestões e, principalmente, pela amizade.

*A todos o meu muito obrigada
Marí Estela de Vasconcellos*

APROVEITAMENTO DE ÍTRIO E LANTÂNIO DE UM CARBONATO DE TERRAS RARAS DE BAIXO TEOR EM CÉRIO, DE UM CARBONATO DE ÍTRIO E DE UM ÓXIDO DE TERRAS ÍTRICAS

Mari Estela de Vasconcellos

RESUMO

Fez-se a separação, enriquecimento e purificação de lantânio e ítrio partindo-se de um concentrado de terras raras empobrecido em cério, conhecido como LCC, “low cerium carbonate”, um concentrado de ítrio designado como “carbonato de ítrio” e um terceiro concentrado designado como “óxido de terras ítricas”. Os dois primeiros concentrados foram produzidos industrialmente pela NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, usando monazita brasileira. O “óxido de terras ítricas” é proveniente do processo de obtenção de lantânio durante a execução do trabalho experimental desta tese. Fez-se uso das seguintes tecnologias: 1) precipitação fracionada com uréia; 2) lixiviação fracionada do LCC com carbonato de amônio e 3) precipitação dos peroxicarbonatos de terras raras usando-se seus carbonatos complexos. Obtidas frações enriquecidas em terras raras estas foram refinadas por meio de tecnologia de troca iônica em leito de resina catiônica sem uso de íon retentor e eluição com sais de amônio do ácido etilenodiaminotetraacético. Com a associação das técnicas acima mencionadas foram obtidos óxidos puros de ítrio (>97,7%), óxido de lantânio (99,9%), óxido de gadolínio (96,6 %) e óxido de samário (99,9%). O processo aqui desenvolvido tem viabilidade técnica econômica para a instalação de uma unidade de maior porte visando a industrialização.

YTTRIUM AND LANTHANUM RECOVERY FROM LOW CERIUM CARBONATE, YTTRIUM CARBONATE AND YTTRIUM RARE EARTHS CONCENTRATE

Mari Estela de Vasconcellos

ABSTRACT

In this work separation, enrichment and purification of lanthanum and yttrium were performed using as raw material a commercial low cerium rare earth concentrate named LCC (low cerium carbonate), an yttrium concentrate named "yttrium carbonate", and a third concentrated known as "yttrium earths oxide". The first two were industrially produced by the late NUCLEMON – Nuclebras de Monazita e Associados Ltda, using Brazilian monazite. The "yttrium earths oxide" come from a process for preparation of lanthanum during the course of the experimental work for the present thesis. The following techniques were used: 1) fractional precipitation with urea; 2) fractional leaching of the LCC using ammonium carbonate and 3) precipitation of rare earth peroxycarbonates starting from the rare earth complex carbonates. Once prepared the enriched rare earth fractions the same were refined using the ion exchange chromatography with strong cationic resin without the use of retention ion and elution using the ammonium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. With the association of the above mentioned techniques were obtained pure oxides of yttrium (>97,7%), lanthanum (99,9%), gadolinium (96,6%) and samarium (99,9%). The process here developed has technical and economic viability for the installation of a large scale unity.

SUMÁRIO

	PÁGINA
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE SIGLAS	vii
CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos	
1.1 – Terras raras no Brasil - considerações gerais	02
1.2 – Separação e purificação de terras raras no IPEN	05
1.3 – Objetivos	09
1.4 – Originalidade do trabalho	10
CAPÍTULO 2 – Considerações Gerais Sobre os Elementos das Terras Raras	
2.1 – Generalidades históricas	13
2.2 – Ocorrência	14
2.3 – Aplicações das terras raras	19
2.3.1 – Ítrio e sua importância	22
2.3.2 – Lantânio e sua importância	23
2.4 – Propriedades físicas e químicas das terras raras	24
2.5 – Processos de separação	27

2.6 – Considerações sobre a separação de ítrio dos demais elementos das terras raras por precipitação fracionada	31
2.7 – Considerações sobre a lixiviação e complexação das terras raras com carbonatos alcalinos a partir de concentrados	33
2.8 – Considerações sobre a separação de ítrio e lantânio por tecnologia e troca iônica	39

CAPÍTULO 3 – Parte Experimental

3.1 – Reagentes, Materiais e Equipamentos	48
3.2 – Procedimento	51
3.2.1 – Dissolução ácida do carbonato de ítrio	51
3.2.2 – Determinação dos pH's de precipitação do hidróxido de lantânio, hidróxido de ítrio e mistura lantânio e ítrio	52
3.2.3 – Separação de ítrio das terras raras por precipitação fracionada com uréia	53
3.2.3.1 – Resultados e discussão sobre a separação de ítrio das terras raras por precipitação fracionada com uréia	55
3.2.4 – Lixiviação do LCC com carbonato de amônio	58
3.2.4.1 – Solubilidade dos carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb puros em função da concentração do carbonato de amônio	59
3.2.4.2 – Determinação da solubilidade do LCC em função da concentração do carbonato de amônio	61
3.2.5 – Efeito da adição de peróxido de hidrogênio aos complexos de carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb puros	65

3.2.5.1 – Resultados dos ensaios de adição de peróxido de hidrogênio aos complexos de carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb	66
3.2.6 – Separação de Y por lixiviação do LCC com carbonato de amônio seguido de precipitação de peroxicarbonatos	66
3.2.6.1 – Resultados e discussão sobre a lixiviação do LCC com carbonato de amônio 200 g L ⁻¹	68
3.2.7 – Separação de La e Y de outras terras raras por tecnologia de troca iônica	69
3.2.7.1 – Obtenção de óxido de lantânio puro	71
3.2.7.2 – Obtenção de óxido de ítrio puro	75
CAPÍTULO 4 – Conclusão e comentários finais	78
PLANO DE TRABALHO FUTURO	81
TRABALHOS PUBLICADOS	82
APÊNDICE I – Processo Brasileiro de Abertura da Areia Monazítica	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela 1: Produção da INB de minerais pesados em 2001	04
Tabela 2: Compostos de terras raras importados em 2005	04
Tabela 3: Terras raras: datas das descobertas e descobridores	14
Tabela 4: Estimativa da abundância dos elementos das terras raras na crosta da terra	15
Tabela 5: Composição média e densidade da areia monazita tipo praia.....	17
Tabela 6: Típica distribuição de elementos das terras raras em minérios	18
Tabela 7: Reserva e produção mundial de concentrados de terras raras em 2003 e 2004	19
Tabela 8: Configurações eletrônicas e raios iônicos das terras raras (TR)	26
Tabela 9: pH de precipitação e produtos de solubilidade (pK_{ps}) de hidróxidos de terras raras à temperatura de 25 ^o C	28
Tabela 10: Constantes de estabilidade dos complexos de carbonatos de terras raras à temperatura de 25 ^o C, força iônica 0,70 M dm ⁻³	37
Tabela 11: Constantes de formação de complexos de terras raras	43
Tabela 12: Análise típica do carbonato de ítrio, LCC e do óxido de terras ítricas	49
Tabela 13: Valores calculados para os limites de quantificação de elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios – X.....	50
Tabela 14: Valores dos limites de quantificação dos elementos das terras raras por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido por argônio – ICP- MS	51
Tabela 15: pH's de precipitação do La, Y e mistura La/Y nas proporções 1:1, 2:1, 3:1 à temperatura de 21 ^o C	52
Tabela 16: pH's dos 1 ^{os} e 2 ^{os} filtrados da precipitação homogênea fracionada das TR (cloreto de ítrio)	54
Tabela 17: Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1), precipitado (P2) Experimento 1 (sem LaCl ₃)	55

Tabela 18: Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1), precipitado (P2) Experimento 2 (com LaCl_3 13,23 g L^{-1} em La_2O_3)	56
Tabela 19: Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, Filtrado (F2), precipitado (P1), precipitado (P2) Experimento 3 (com LaCl_3 15,33 g L^{-1} em La_2O_3)	56
Tabela 20: Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, Filtrado (F2), precipitado (P1), precipitado (P2) Experimento 4 (com LaCl_3 30,57 g L^{-1} em La_2O_3)	57
Tabela 21: Separação de ítrio das terras raras por precipitação fracionada com uréia – Massas dos óxidos de terras raras	58
Tabela 22: Solubilidade dos carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb em função da concentração do carbonato de amônio a 20 ^o C.....	60
Tabela 23: Condições experimentais de lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50, 100 e 200 g L^{-1} e as massas dos óxidos de terras raras referentes aos experimentos de A a I.....	62
Tabela 24: Separação de ítrio das terras raras por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50, 100 e 200 g L^{-1} – composição dos óxidos de terras raras	64
Tabela 25: Composição dos óxidos de terras raras obtidos a partir da lixiviação do LCC com carbonato de amônio 200 g L^{-1} Exp LX1: Realizado sem o tratamento com peróxido de hidrogênio Exp LX2: Realizado com o tratamento com peróxido de hidrogênio.....	68
Tabela 26: Composição do peróxido de terras raras obtido no experimento LX2 ...	69
Tabela 27: Lixiviação do LCC com carbonato de amônio 200 g L^{-1} massas dos óxidos e peróxidos de terras raras obtidos da lixívia.....	69
Tabela 28: Impurezas de terras raras no concentrado de lantânio (fração 12) eluído com solução do sal de amônio do EDTA pH=4	73
Tabela 29: Impurezas de terras raras em $\mu\text{g/g}$ para o padrão de óxido de lantânio proveniente da Johnson Matthey Chemical (JMC) obtido por ICP-MS.....	74
Tabela 30: Composição das frações 1 a 7 – concentrado de terras ítricas	75
Tabela 31: Distribuição de Y, Dy, Gd, Sm, Tm e Eu nas frações eluídas	76
Tabela 32 Resultados da separação física da areia monazítica	85

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1 – Esquema geral de obtenção de lantânio e ítrio de elevada pureza proposto neste trabalho e a ser demonstrado experimentalmente	11
Figura 2 – Esquema geral de obtenção de ítrio de elevada pureza proposto neste trabalho a ser demonstrado experimentalmente	12
Figura 3 – Panorama mundial das aplicações das terras raras em 2002	21
Figura 4 – Raios iônicos dos lantanídeos trivalentes em função dos números atômicos	25
Figura 5 – Solubilidade dos carbonatos de Ho, Y, Dy, Gd e Tb em função da concentração do carbonato de amônio	61
Figura 6 – Porcentagem de solubilização do LCC em função da concentração do carbonato de amônio – Tempo de lixiviação 30, 60 e 120 minutos.....	63
Figura 7 – Composição dos óxidos de terras raras obtidos por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50,100 e 200 g L ⁻¹	64
Figura 8 – Esquema da Instalação de purificação por cromatografia de troca iônica - Laboratório de terras raras	71
Figura 9 – Esquema do tratamento físico da areia monazítica Jazidas brasileiras	84
Figura 10 – Esquema do tratamento industrial da monazita brasileira	88

LISTA DE SIGLAS

- D2EHPA = ácido di(2-etil hexil) fosfórico
EDTA = ácido etilenodiaminotetracético
HEDTA = ácido N-hidroxietilenodiaminotriacético
HIBA = ácido alfa-hidroxisobutirico
HPLC = cromatografia líquida de alta eficiência
ICP-OES = espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido
ICP-MS = espectrometria de massa com fonte de plasma induzido
IMDA = ácido iminodiacético
LCC (low cerium carbonate) = carbonato de terras raras de baixo teor em cério
PC-88A = 2-etil – hexil – hidrogeno – 2 – etil - hexil - fosfonato
TEHP = fosfato de tris(2 – etil - hexil)
TR₂O₃ = óxidos totais de terras raras
YSZ = zircônia estabilizada com ítria

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

As crescentes aplicações dos elementos das terras raras na indústria, em especial nas áreas de catalisadores, supercondutores, ímãs permanentes e cerâmicas finas, têm conduzido a um crescente interesse na investigação de técnicas de extração e aproveitamento de fontes alternativas destes elementos.

O termo terras raras é aplicado ao conjunto de elementos da série dos lantanídeos (La a Lu, números atômicos 57 a 71) e os elementos Sc e Y (números atômicos 21 e 39, respectivamente). Os elementos constituintes das terras raras são caracterizados por uma notável similaridade das propriedades físicas e químicas de seus compostos, os quais apresentam uma estrutura semelhante das camadas eletrônicas externas 5d e 6s. Suas diferenças relacionam-se ao preenchimento progressivo do subnível eletrônico 4f^[1-3].

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria, especialmente no campo da alta tecnologia, é o alto custo dos compostos de elementos das terras raras de elevada pureza. Com o aumento da demanda de compostos de terras raras a separação e purificação desses elementos tem ganhado considerável importância nos últimos anos.

O IPEN desde a década de 70 já se dedicava ao fracionamento das terras raras na área de P&D usando como matéria – prima um concentrado de terras raras na forma cloreto, produzido pela ORQUIMA S/A, a partir do processamento industrial das areias monazíticas brasileiras.

Atualmente, o IPEN já detêm a tecnologia para preparar óxidos de Ce, Pr, Nd, Sm e Gd de pureza compatível com padrões internacionais.

Com a finalidade de dar continuidade aos trabalhos de obtenção de elementos das terras raras individuais, apresenta-se aqui um processo de separação dos elementos lantânio e ítrio, obtendo-se seus óxidos de elevada pureza por associação das técnicas de lixiviação, precipitação fracionada sob pH controlado e troca iônica, a partir do carbonato de terras raras de baixo teor em cério - *Low Cerium Carbonate (LCC)*, uma fração também proveniente do tratamento químico da monazita brasileira.

1.1 TERRAS RARAS NO BRASIL – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em 1946, estimulada pelo governo brasileiro a ORQUIMA S/A, chefiada pelo Prof. KRUMHOLZ, projetou e montou as instalações de processamento de areias monazíticas.

Desde 1949 a empresa ORQUIMA S/A, localizada no Brooklin Paulista – São Paulo, já dominava o processamento químico da monazita. Em junho de 1949, já produzia fosfato trissódico para o mercado interno, cloreto de

terras raras para exportação e carbonato básico de tório bruto, que era adquirido pelo Governo Federal ^[4].

A abertura química da monazita e o trabalho posterior em escala industrial tinha uma capacidade de cerca de três mil toneladas de monazita por ano para a produção de tório, cloreto de terras raras (duas mil toneladas) e fosfato trissódico. Tório foi estocado pela indústria principalmente como um hidróxido bruto (*thorium sludge*) e depois na forma de sulfato de tório cristalizado.

Neste período, a ORQUIMA produziu pela primeira vez no Brasil e no mundo, cerca de 200 kg de óxido de európio com pureza acima de 99% visando atender uma encomenda dos Estados Unidos ^[5].

No final da década de 50, a ORQUIMA S/A era o segundo maior produtor mundial de compostos de terras raras puros ^[6].

Nos anos 60, a ORQUIMA sob o controle do governo federal passou a se chamar NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados.

No primeiro semestre de 1992 a NUCLEMON, única empresa produtora de compostos de terras raras no Brasil, teve suas atividades paralisadas por questões de redução de preços do mercado internacional, falta de competitividade com outros países produtores e problemas ambientais ^[7].

A partir desse período o Brasil passou a importar compostos de terras raras.

No início de 1994, a NUCLEMON foi extinta e uma nova planta para tratamento químico da monazita foi instalada no complexo Minero – Industrial do Planalto de Poços de Caldas – CIPC, em Minas Gerais, pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil – INB.

Em 1996, a INB retomou as atividades da Unidade de Tratamento Físico de Minérios de Buena-RJ e passou a processar as areias monazíticas,

separando e obtendo concentrados de ilmenita, rutilo, zirconita e monazita ^[8].

Os minerais pesados ilmenita, rutilo e zirconita estão sendo comercializados e atenderam cerca de 30% do mercado interno em 2001. Na Tabela 1 é apresentada a produção da INB em 2001.

Tabela 1: Produção da INB de minerais pesados em 2001^[8]

PRODUTO	PRODUÇÃO (t)
Ilmenita	25 038
Rutilo	650
Zirconita	9 422

A monazita está sendo estocada para futuro processamento químico aguardando a liberação de duas licenças, a nuclear submetida à Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN e a ambiental ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA ^[8].

Em 2005, o Brasil importou cerca de 2 656 toneladas de compostos de terras raras, equivalentes a 3,85 milhões de dólares ^[9].

Na Tabela 2 são apresentadas as quantidades de compostos de terras raras importadas pelo Brasil no período de janeiro a novembro de 2005.

Tabela 2: Compostos de terras raras importados em 2005^[9]

Material	Quantidade (t)	US\$
Cloreto de Terras Raras	2 128	1 560 540
Outros Compostos de Cério	21,62	197 448
Mischmetal	289,00	851 577
Ferrocério e outras ligas	77,64	342 209
Outros metais de terras raras	119,60	779 744
Outros compostos de terras raras incluindo ítrio	20,14	125 667
Total	2 656	3 857 185

Os principais países produtores de compostos de terras raras são: China, Estados Unidos, Índia, França e Japão.

China, Estados Unidos e Índia possuem suas próprias reservas. Já a França e o Japão dependem de importação de minerais ou concentrados de terras raras.

Em 2004, a produção mundial de concentrados de terras raras foi estimada em 102 mil toneladas. A China foi o maior produtor com cerca de 90% do total da produção mundial. ^[10]

1.2 SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE TERRAS RARAS NO IPEN

No IPEN explora-se, há muito, a separação das terras raras, procurando atender com o produto às pesquisas do Instituto, engajado em trabalhos de metalurgia, de cerâmica, de química analítica, supercondutores, novos catalisadores e padrões de óxidos de terras raras.

Em 1965, BRILL e colaboradores^[11] publicaram o primeiro trabalho no IPEN de separação de terras raras visando obter ítrio e terras raras pesadas a partir da monazita brasileira por associação das técnicas de extração por solventes e troca iônica.

A separação das terras raras por extração por solventes via ácido Di-(2 etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) permitiu aos pesquisadores separar as terras raras em dois grupos: *leves* (La, Ce, Pr, Nd e Sm) e *pesadas* (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm e Lu), extraindo dos cloretos mistos de terras raras de 6 a 8% de terras raras ítricas, conseguindo uma completa separação do ítrio.

Este estudo foi realizado em uma bateria de misturadores-decantadores de vidro, em pseudo-contra-corrente. As terras raras contidas no solvente foram revertidas para a fase aquosa e transformadas em cloretos.

Em seguida, esta fração de cloretos de terras raras pesadas foi carregada em um sistema de duas colunas de troca iônica preenchidas com resina catiônica forte Dowex – 50.

Na primeira coluna a resina foi usada na forma NH_4^+ . Já a segunda coluna foi transformada para a forma Cu^{2+} . Este artifício de adição de um íon retentor no processo de separação das terras raras foi introduzido por Spedding e colaboradores^[12] para melhorar a separação individual, com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) como eluente. A eluição das terras raras foi realizada com solução amoniacal de EDTA na concentração de 10 g L^{-1} e $\text{pH}=8,45$.

Neste trabalho realizado no IPEN nota-se a tendência da associação das técnicas com o objetivo de melhorar o rendimento da separação, já que o baixo teor dos elementos das terras raras pesadas na monazita dificulta a sua separação, tornando necessário etapas de enriquecimento.

No trabalho de BRILL^[11], a técnica de extração por solventes foi usada para o enriquecimento das terras raras pesadas. Por troca iônica conseguiu-se a separação de Y_2O_3 com pureza da ordem de 98%, Gd_2O_3 93%, Sm_2O_3 96% e Eu_2O_3 6%.

RICCI *et al.*^[13-15] estudaram a obtenção de frações enriquecidas em algumas terras raras via extração por solventes no sistema D2EHPA – isododecano – HCl.

Como matérias-primas os pesquisadores utilizaram o carbonato de didímio e cloreto de terras raras produzidos pela NUCLEMON. Os parâmetros operacionais definidos permitiram a obtenção de óxidos de lantânio (90%), samário (55%), gadolínio (29%), neodímio (55%), praseodímio (18%) e ítrio (85%).

Em 1975, UMEDA e ABRÃO^[16] desenvolveram um método de separação do cério a partir dos cloretos mistos de terras raras. O método está

baseado na oxidação do Ce(III) a Ce(IV) com peróxido de hidrogênio e utilização da uréia à temperatura de 90⁰C para favorecer a hidrólise do Ce(IV). Nesta temperatura a molécula de uréia é hidrolisada gerando NH₃ e CO₂. O rendimento da precipitação do cério neste estudo alcançou 95% obtendo-se CeO₂ com pureza de 90%.

Nestes ensaios os autores puderam observar que em temperaturas superiores a 90⁰C a remoção do cério é completa, mas a coprecipitação de outras terras raras aumenta com a temperatura.

A partir do filtrado do cério, enriquecido da ordem de 2 vezes com a precipitação do cério (IV), UMEDA e ABRÃO^[17] continuaram a separação das demais terras raras associando as técnicas de precipitação fracionada no sistema terras raras – uréia – troca iônica.

Nestas condições os autores obtiveram concentrados enriquecidos em La, Pr, Nd e Sm. Para separar esses elementos foi empregado um sistema de troca iônica composto por duas colunas em série, com 100 centímetros de altura e 5 centímetros de diâmetro, preenchidas com resina Dowex-50W X-8.

Na primeira coluna destinada à carga das terras raras utilizou-se a forma NH₄⁺ e na segunda coluna a forma Cu²⁺. As terras raras foram eluídas no sistema cromatográfico com solução amoniacal de EDTA, pH=8,5.

Para recuperação do cobre e do EDTA na primeira fração composta pelo complexo Cu-EDTA usou-se o processo de recuperação de cobre com tiouréia, estudado por ABRÃO^[18].

Em 1982, QUEIROZ e ABRÃO^[19] estudaram a separação de cério a partir dos cloretos mistos de terras raras no sistema NH₄OH – ar – H₂O₂. Vários experimentos foram realizados com o objetivo de conhecer as influências na variação de alguns parâmetros da precipitação do cério. Neste estudo discutiram-se: a concentração da solução de hidróxido de amônio; o pH da solução de cloreto de terras raras; a temperatura; o tempo de residência; a

concentração da solução de terras raras.

Os pesquisadores continuaram o estudo de separação de terras raras utilizando o filtrado com baixo teor em cério e enriquecido de um fator de 2 nas demais terras raras. Os autores determinaram os parâmetros operacionais de separação por troca iônica sem o artifício do íon retentor. Neste estudo foi empregado um sistema de troca iônica composto por duas colunas de 100 centímetros de altura e 5 centímetros de diâmetro conectadas em série e preenchidas com resina tipo Bayer S-100 (malha: 50-100) na forma NH_4^+ . Como eluente usou-se sal de amônio do EDTA, $\text{pH}=3,5-4,5$ [19-21].

QUEIROZ e ABRÃO^[20], em 1984, determinaram as condições de obtenção de Nd e La puros por troca iônica na ausência de íon retentor. Utilizou-se um sistema de troca iônica composto de 3 colunas de 100 centímetros de comprimento e cinco centímetros de diâmetro conectadas em série. Obteve-se La e Nd com pureza de 99% e rendimento de 90%. Como eluente foi utilizado solução de EDTA 0,003 a 0,02 Mol L⁻¹ e $\text{pH}=3,5-4,0$.

QUEIROZ e ABRÃO^[21] utilizando um sistema de troca iônica composto por 3 colunas de cem centímetros de comprimento e cinco centímetros de diâmetro conectadas em série na ausência de íon retentor conseguiram obter Gd e Sm com pureza 95% e com rendimento de 60 e 80%, respectivamente. Como eluente foi utilizado solução de EDTA $\text{pH}= 3,5$.

PEDREIRA e colaboradores^[22-24] dando continuidade aos estudos de exploração de terras raras na área de fracionamento e purificação determinaram, por ICP-MS, traços de elementos das terras raras como impurezas em óxidos de terras raras. Os autores constataram que os óxidos de terras raras produzidos no IPEN apresentam grau de pureza compatível aos padrões certificados.

QUEIROZ *et al.*^[25,26] também estudaram o comportamento dos carbonatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm em meio carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio. A partir destes estudos foi possível obter pela primeira vez os peroxicarbonatos de terras raras, uma nova série de compostos.

1.3 OBJETIVOS

O IPEN-CNEN/SP há anos vem se empenhando no fracionamento das terras raras com o propósito de se conseguir lantanídeos individuais de elevada pureza. O material de partida consiste em concentrados de terras raras provenientes do processamento industrial das areias monazíticas brasileiras ^[27].

Inicialmente faz-se o enriquecimento por métodos convencionais, como a separação oxidativa do cério e o fracionamento de alguns grupos por diferença de basicidade usando-se agentes alcalinos como hidróxidos de sódio e de amônio, bem como técnica de precipitação homogênea com uréia e também o fracionamento inicial por extração com solventes.

A seguir às frações concentradas em algumas terras raras aplica-se a técnica de troca iônica com resina catiônica forte para a obtenção de lantanídeos de elevada pureza, entre eles Pr, Nd, Sm e Gd.

Acompanhando os trabalhos de fracionamento estabeleceram-se os procedimentos analíticos, como importante suporte ao trabalho de fracionamento, usando-se diversas técnicas analíticas como: cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS)^[22-24, 27, 28].

Visando dar continuidade aos estudos de obtenção de elementos das terras raras individuais de elevada pureza, o presente trabalho tem como objetivos:

- Desenvolver um método de separação para os elementos lantânio e ítrio obtendo-se seus óxidos de elevada pureza, a partir do carbonato de terras raras empobrecido em cério – LCC (low cerium carbonate) proveniente do tratamento industrial da monazita brasileira, do qual uma quantidade razoável encontra-se disponível no IPEN. Esta fração é um concentrado de terras raras de baixo teor em cério. O IPEN tem um estoque deste material à espera de metodologia de

separação e aproveitamento.

– Estudar uma tecnologia alternativa para obtenção de concentrados de lantânio e ítrio por diferença de basicidade. Proceder à separação conjunta do Y e La a partir do carbonato de terras raras de baixo teor em cério. Numa segunda fase far-se-à a separação individual ítrio/lantânio. Este estudo compreende a preparação dos óxidos de Y e La por associação das técnicas de lixiviação, precipitação fracionada e troca iônica.

– Estudar a obtenção e a caracterização de Y_2O_3 e La_2O_3 para aplicação em P&D.

Neste trabalho, para separação do ítrio e lantânio dos demais elementos das terras raras serão utilizadas as técnicas de lixiviação e precipitação fracionada, sob pH controlado, obtendo-se um concentrado de ítrio e lantânio. Em seguida, com o uso da técnica de troca iônica far-se-à a purificação dos concentrados de ítrio e lantânio, obtendo-se frações dos dois elementos com elevada pureza.

Nas Figuras 1 e 2 apresentam-se os esquemas gerais para obtenção de ítrio e lantânio de elevada pureza proposta neste trabalho.

1.4 ORIGINALIDADE DO TRABALHO

Embora existam vários processos de aproveitamento de ítrio de diferentes materiais de partida, poucos métodos têm sido descritos para a seletiva recuperação desse elemento a partir de concentrados de terras raras. Portanto, a originalidade do trabalho está baseada na separação de ítrio das demais terras raras por diferença de basicidade e lixiviação com carbonato de amônio, seguida de purificação pela técnica de cromatografia de troca iônica, aplicada ao LCC, um concentrado tipicamente nacional, proveniente da industrialização da monazita em São Paulo.

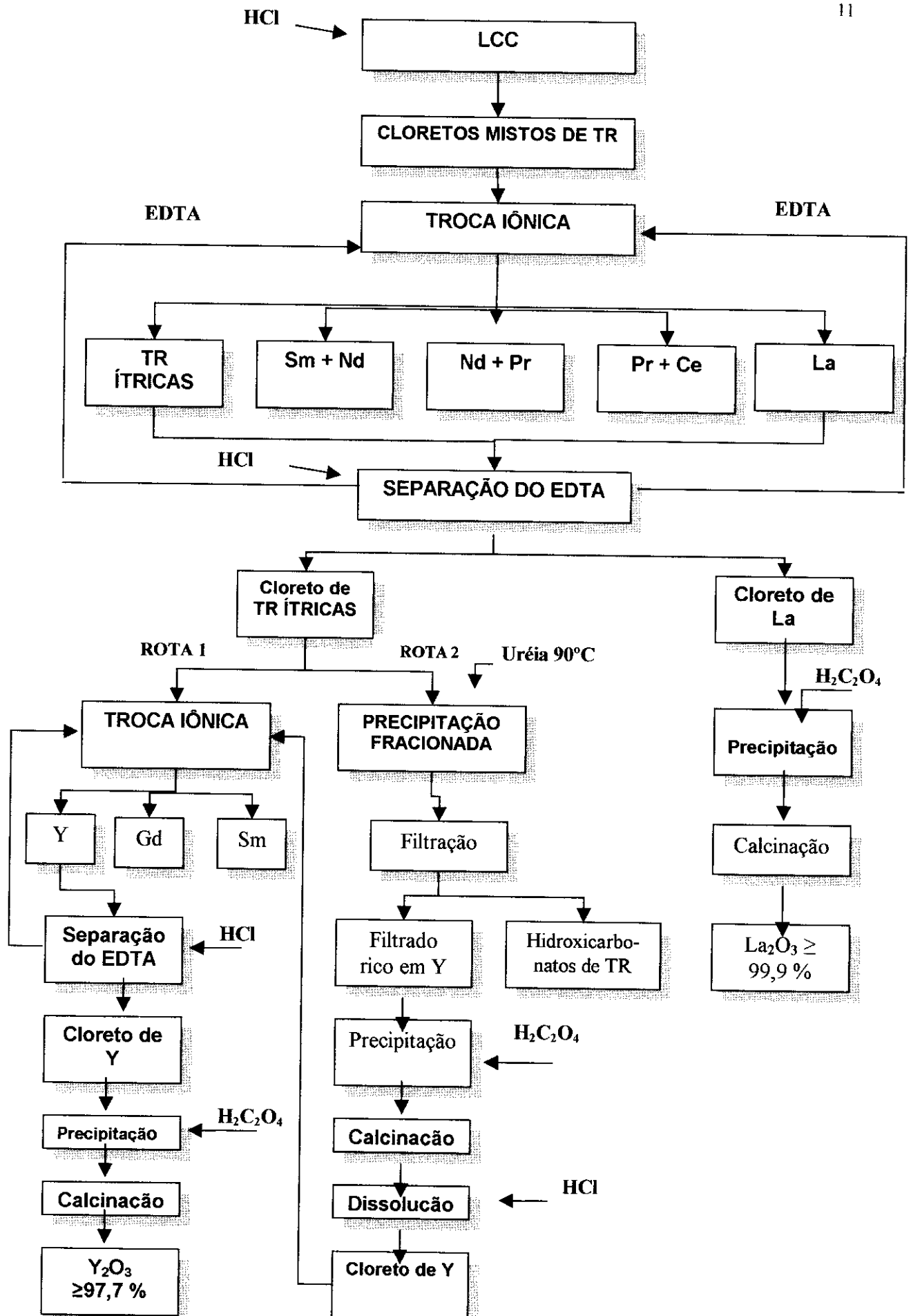


Figura 1: Esquema geral de obtenção de lantânio e ítrio de elevada pureza proposto neste trabalho e a ser demonstrado experimentalmente

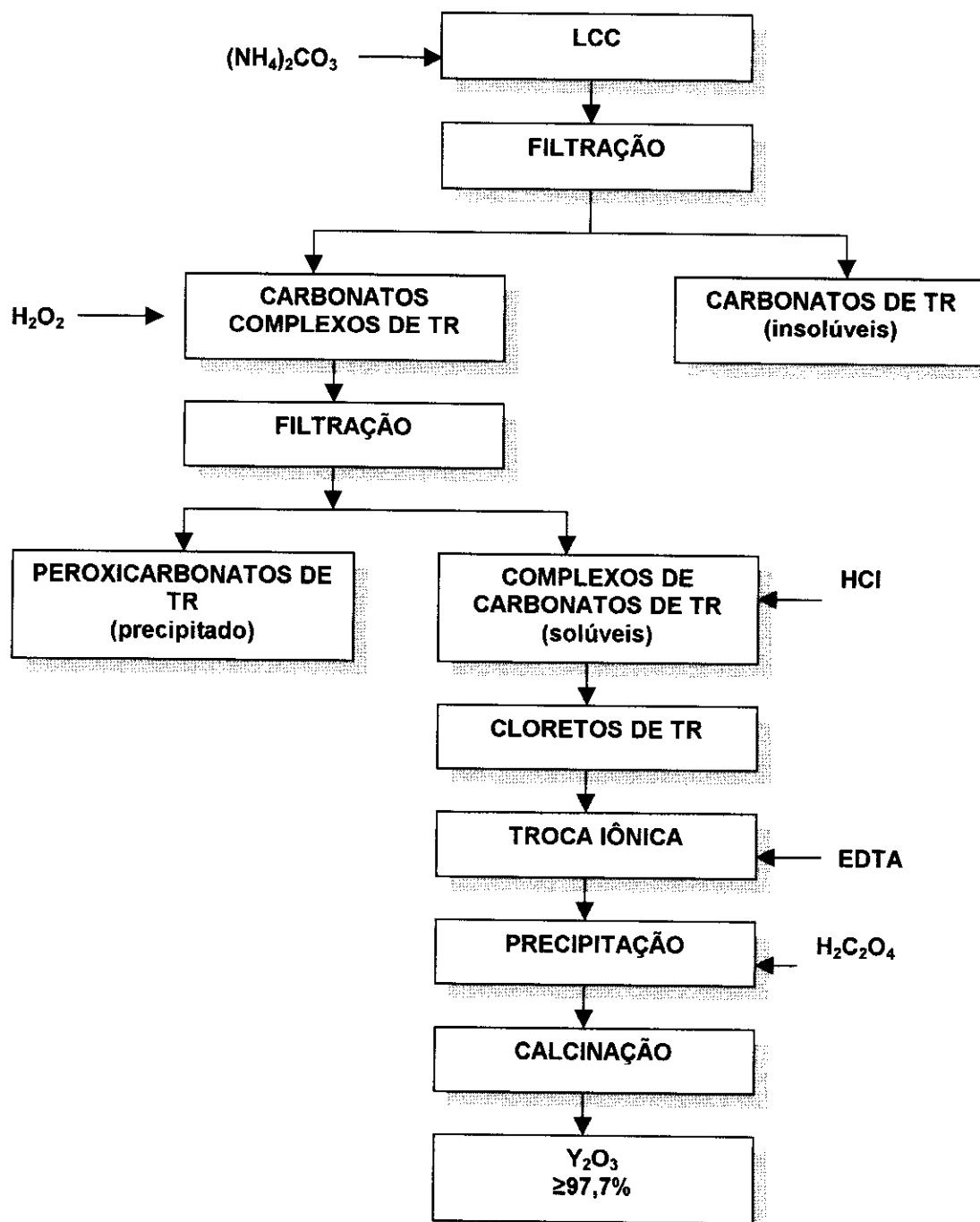


Figura 2: Esquema geral de obtenção de ítrio de elevada pureza proposto neste trabalho e a ser demonstrado experimentalmente

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS

2.1 GENERALIDADES HISTÓRICAS

As terras raras foram descobertas em 1787 por Carl Axel Arrhenius, a partir de um mineral escuro (mais tarde chamado de gadolinita) encontrado em uma mina de feldspato e quartzo próximo à pequena cidade de “Ytterby” na Suécia^[10, 29].

Em 1794, o químico Johan Gadolin isolou o primeiro elemento das terras raras a partir deste minério, um óxido impuro de ítrio.

O último elemento a ser descoberto foi o promécio, em 1947, após a fissão do urânio. O promécio é produto de fissão, não sendo encontrado na natureza. O elemento promécio é radioativo e apresenta meia vida de 18 anos^[30].

A história da descoberta dos elementos individuais das terras

raras é complexa e confusa devido principalmente à similaridade das propriedades físicas e químicas desses elementos. Na Tabela 3 são apresentadas as datas das descobertas e os respectivos descobridores.^[29,30]

Tabela 3: Terras raras: Datas das descobertas e descobridores^[29, 30]

Elemento	Z	Ano da Descoberta	Descobridores
Escândio	21	1879	L. F. Nilson
Ítrio	39	1794	Johann Gadolin
Lantânio	57	1839	C. G. Mosander
Cério	58	1803	J. J. Berzelius e M. H. Klaproth
Praseodímio	59	1885	C. A. von Welsbach
Neodímio	60	1885	C. A. von Welsbach
Promécio	61	1947	J. A. Marinsky; L. E. Glendenin e C. D. Coryell
Samário	62	1879	Lecoq de Boisbaudran
Európio	63	1889	William Crookes
Gadolínio	64	1880	J. C. G. Marignac
Térbio	65	1843	C. G. Mosander
Disprósio	66	1886	Lecoq de Boisbaudran
Hólmio	67	1879	P. T. Cleve e J. L. Soret
Érbio	68	1843	C. G. Mosander
Túlio	69	1879	P. T. Cleve
Itérbio	70	1878	J. C. G. Marignac
Lutécio	71	1907 e 1908	G. Urban (1907) C. A. von Wesbach (1908)

Nesta tese usou-se o termo “Terras Raras, TR” de acordo com a recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), pela qual ficam incluídos Sc, Y e os elementos La a Lu, que são ditos lantanídeos^[1].

2.2 OCORRÊNCIA

Os elementos das terras raras são razoavelmente abundantes na crosta terrestre. O cério é mais abundante que o cobre (50 ppm), também é o mais abundante entre os elementos das terras raras com cerca de 60 ppm. Já o túlio e o lutécio são os elementos menos abundantes entre os lantanídeos com cerca de 0,5 ppm, mas ocorrem na crosta terrestre em concentrações mais altas que o Sb, Bi, Cd, Tl e a Ag^[10, 31].

Na Tabela 4 é apresentada uma estimativa da abundância dos elementos das terras raras na crosta terrestre ^[31].

Tabela 4 : Estimativa da abundância dos elementos das terras raras na crosta da terra^[31]

Elemento	Simbolo	Conteúdo (ppm)
Escândio	Sc	-
Ítrio	Y	33
Lantânio	La	30
Cério	Ce	60
Praseodímio	Pr	8,2
Neodímio	Nd	28
Promécio	Pm	0
Samário	Sm	6
Európio	Eu	1,2
Gadolínio	Gd	5,4
Térbio	Tb	0,9
Disprósio	Dy	3,0
Hólmio	Ho	1,2
Érbio	Er	2,8
Túlio	Tm	0,5
Ítérbio	Yb	3
Lutécio	Lu	0,5

Os elementos das terras raras ocorrem em muitos minerais, porém na maioria em baixos teores, sendo os principais minerais de valor comercial para sua extração a bastnaesita [La(Y),Ce](CO₃)F], monazita [(La, Ce, Nd, Th, Y)PO₄] e xenotima [YPO₄]. Os lantanídeos e o ítrio também são obtidos como subproduto do processamento de outros minerais como apatita, bauxita (produção da alumina) e minerais de urânio^[5, 32].

A principal fonte de terras raras no Brasil é a monazita, um mineral composto de fosfato de terras raras com predominância de cério e lantânio, contendo de 1-15% de ThO₂ e 0,10 - 0,3% de U₃O₈. Como impurezas são observadas quantidades moderadas de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, silício, titânio e zircônio.

A monazita é um mineral de cor amarela, translúcido e de brilho

resinoso; cristaliza no sistema monoclinico com densidade de 4,9 a 5,3 g cm⁻³ e dureza de 5 a 5,5^[2].

A monazita é encontrada nas variedades tipo praia, tipo rocha e tipo minério.

As reservas tipo praia são concentrações naturais de minerais pesados (ilmenita, zirconita, rutilo e monazita), que ocorrem ao longo da costa e em determinados trechos de rios. Têm sua origem na degradação de rochas ígneas e metamórficas. Este tipo de reserva se destaca por ser a melhor fonte de monazita, quer em quantidade ou em qualidade^[4, 5].

Os depósitos tipo rocha ocorrem na África do Sul em grãos de cerca de 0,3 mm de diâmetro, em veio de rocha alterada contendo feldspato, quartzo, apatita, magnetita e silicatos de alumínio^[4].

No Brasil a monazita tipo rocha é encontrada nos leitos e aluviões de rios. Ocorre nos pegmatitos do Nordeste, Governador Valadares (MG) e Serra dos Pirineus em Goiás^[4].

O processamento químico da monazita tipo rocha só é possível economicamente por ataque ácido, devido à presença de quartzo e outros minerais. O aproveitamento desse tipo de monazita só é viável economicamente como subproduto da exploração de outros minerais em que ela ocorra associada^[4].

A monazita tipo minério ocorre em Araxá – Minas Gerais. Trata-se de um minério complexo com teor de 13% de óxidos de terras raras. Está associada com goiazita, goetita, baritina, pandaita, magnetita, pirocloro e outros minerais em menor proporção.

Os maiores depósitos de monazita conhecidos estão no Brasil, Austrália, Índia, Malásia e China. Os Estados Unidos apresentam alguma monazita na Flórida, Idaho, Califórnia e em outras partes do país. ^[10]

No Brasil os depósitos de monazita comercialmente exploráveis encontram-se nas regiões litorâneas dos Estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia. Nestes Estados encontram-se as jazidas de TIPITI, MIBRA e CUMURUXATIBA, respectivamente. Nestas regiões a monazita é encontrada na areia de praia cuja composição média da areia bruta é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Composição média e densidade da areia tipo praia contendo monazita^[4]

Fração	Teor (%)	Densidade g cm ⁻³
<u>Pesada</u>		
Monazita	1,0-2,0	4,90-5,30
Ilmenita	82-63	4,68-4,70
Zirconita	2,3-5,0	4,50-5,00
Rutilo	0,2-0,3	4,18-4,25
<u>Leve</u>		
Sílica, granada	82-63	2,66-3,50

A bastnaesita é um fluorcarbonato de terras raras leves. A composição é parecida com a da monazita, exceto que o tório está presente em pequenos teores, geralmente menores que 0,1%. A cor é geralmente castanho claro. Tem dureza aproximada de 4,5 e densidade 5. No Brasil a bastnaesita ocorre em grande quantidade na jazida do Morro do Ferro em Poços de Caldas.

Os maiores depósitos de bastnaesita encontram-se na China em Bayun – Obo, Mongólia e nos Estados Unidos em Mountain Pass, Califórnia. A mina dos Estados Unidos é destinada unicamente para os lantanídeos enquanto que na mina chinesa os lantanídeos são subproduto da exploração do minério de ferro^[10]

Outros significantes depósitos de bastnaesita são conhecidos em Wigu (Tanzânia) e na África do Sul, mas não estão em produção comercial ^[32].

A xenotima, um fosfato de ítrio e lantanídeos pesados, é encontrada na Malásia, Tailândia e China. É recuperada como subproduto da mineração de titânio/zircônio e estanho, respectivamente ^[32].

As reservas brasileiras de xenotima estão localizadas na província de Pitinga no Estado do Amazonas e pertencem ao Grupo Paranapanema.

Alguns minerais explorados para o aproveitamento do conteúdo de urânio ou nióbio podem também ser fontes de lantanídeos. As minas de urânio no Canadá têm fornecido, como subproduto, concentrados de ítrio enriquecidos para posterior processamento. A loparita rica em cério, $(Ln, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$, é atualmente mineralizada na Rússia, próximo à Finlândia^[33].

Novas fontes significantes são os minérios de íons adsorvidos (minérios iônicos) processados pela China. Estes minérios foram originados pelo intemperismo em rochas graníticas primárias seguido pela captura de espécies solúveis de terras raras por adsorção em argilas. Condições climáticas ideais para esse processo ocorrem no sul da China, especialmente na província de Jiangxi, onde existem muitos depósitos desse minério. Esses minérios são relativamente ricos em ítrio e em terras raras médias como Eu, Sm, e Gd e são facilmente processados. Atualmente, esses minérios suprem a maior porção de ítrio e lantanídeos pesados do mundo^[32, 34-36].

Na Tabela 6 é apresentada a distribuição típica dos elementos das terras raras em minérios^[5, 36].

Tabela 6: Típica distribuição de elementos das terras raras em minérios^[5, 36]

TR ₂ O ₃	Bastnaesita			Loparita	Monazita		Minério Ion Adsorvido		Xenotima	
	Brasil	Baotou (China)	Mountain Pass (USA)	Russia	Brasil	Austrália	Longman China	Xunwu China	Brasil	Malasia
La ₂ O ₃	30,0	27,22	32,25	25,00	22,4	23,90	2,18	29,84	3,7	1,26
CeO ₂	53,0	48,73	49,17	50,50	47,6	46,03	1,09	7,18	7,1	3,17
Pr ₆ O ₁₁	3,7	5,13	4,35	5,00	4,9	5,05	1,08	7,14	0,8	0,50
Nd ₂ O ₃	10,4	16,63	12,02	15,00	18,7	17,38	3,47	30,18	3,8	1,61
Sm ₂ O ₃	0,6	1,24	0,79	0,70	2,2	2,53	2,34	6,32	2,2	1,16
Eu ₂ O ₃	0,1	0,21	0,12	0,09	0,049	0,05	<0,1	0,51	0,3	0,01
Gd ₂ O ₃	1,2	0,40	0,17	0,60	1,66	1,49	5,69	4,21	5,0	3,52
Tb ₄ O ₇	-	0,03	0,02	-	0,15	0,04	1,13	0,46	1,0	0,92
Dy ₂ O ₃	-	0,09	0,03	0,60	0,45	0,69	7,48	1,77	11,0	8,44
Ho ₂ O ₃	-	0,02	<0,01	0,70	0,047	0,05	1,60	0,27	1,6	2,01
Er ₂ O ₃	-	0,03	<0,01	0,80	0,06	0,21	4,26	0,80	8,0	6,52
Tm ₂ O ₃	-	<0,01	<0,01	0,10	0,0034	0,02	0,60	0,13	0,5	1,14
Yb ₂ O ₃	-	<0,01	<0,01	0,20	-	0,12	3,34	0,62	7,1	6,87
Lu ₂ O ₃	-	<0,01	<0,01	0,15	-	0,04	0,47	0,13	0,3	1,00
Y ₂ O ₃	-	0,27	0,09	1,30	1,37	2,41	64,10	10,07	47,7	61,87
Total	99,0	100,00	99,01	100,74	99,59	100,01	98,83	99,63	100,1	100,00

- não detectado

As reservas mundiais são estimadas em 150 milhões de toneladas de minérios de terras raras. A produção total de compostos de terras raras em 2004 foi estimada em 102 mil toneladas^[10].

Na Tabela 7 são apresentadas a reserva e produção mundial de concentrados de terras raras nos anos de 2003 e 2004.

Tabela 7: Reserva e produção mundial de concentrados de terras raras em 2003 e 2004^[7, 10]

País	Produção (t)		RESERVA (t)
	2003	2004	
Austrália	-	-	5 800 000
China	92 000	95 000	89 000 000
Estados Unidos	-	-	14 000 000
CEI*	2 000	2 000	21 000 000
Índia	2 700	2 700	1 300 000
Brasil	-	-	93 000
Malásia	250	250	35 000
Tailândia	2 200	2 000	N.D.
Outros Países	-	-	22 907 000
Total Mundial	99 150	101 950	154 135 000

N.D. = não disponível

CEI* = Comunidade dos Estados Independentes

2.3 APLICAÇÕES DAS TERRAS RARAS

As aplicações dos elementos das terras raras são numerosas e crescem a cada dia. O uso comercial dos compostos de terras raras foi estabelecido em 1884, quando a indústria de mantas para iluminação a gás produziu mantas compostas de mistura de óxidos de lantânio, ítrio e zircônio.

Em 1886, mistura de tório e cério foi usada para criar uma luminosidade mais intensa. O inventor, químico e metalurgista austríaco, Carl Auer Von Wesbach, patenteou o material incandescente em 1893 – uma mistura de 100 partes de nitrato de tório e dez partes de nitrato de cério^[5, 37].

A primeira aplicação em larga escala dos elementos das terras raras teve seu início em 1903, quando Welsbach patenteou uma mistura pirofórica composta de 70% de mischmetal e 30% de ferro. O uso da liga continua hoje em

dia como pedra de isqueiro a gás^[5, 37].

Vários avanços foram realizados nas aplicações das terras raras e seus compostos vêm sendo utilizados nas áreas de metalurgia, cerâmica, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica^[38, 39].

Na área de metalurgia destacam-se as superligas, os tratamentos para ferro fundido e aços especiais, as ligas de Ni e Al. Durante o processo de produção de ligas de magnésio ou ferro fundido adiciona-se uma certa quantidade da fração leve dos lantanídeos metálicos para melhorar as propriedades mecânicas e o comportamento à corrosão^[5, 40].

Na tecnologia do vidro tem-se sua aplicação em polimento, coloração e descoloração, lentes ópticas, vidros de alta pureza para fibras ópticas.

Em cerâmica encontram-se os elementos das terras raras em pigmentos, capacitores cerâmicos de multicamadas, cerâmicas avançadas e condutoras.

Na iluminação/eletrônica pode-se citar os ímãs permanentes, os sensores de zircônia estabilizada com ítria - TZP, os lasers especiais, os supercondutores, o recobrimento fluorescente de TV a cores, lâmpadas fluorescentes.

No campo da química, os catalisadores de craqueamento, automotivos e de polimerização de olefinas, como agente redutor, na produção de titânio e na espectroscopia.

Na área biomédica cita-se sua utilização em novas técnicas como o suturamento com laser de Nd, a biorotulação com Tb e Eu, o tratamento do câncer com ímãs permanentes, e como material odontológico^[37, 38, 41-43].

Na Figura 3 são apresentadas as aplicações das terras raras mundialmente, em 2002^[44].

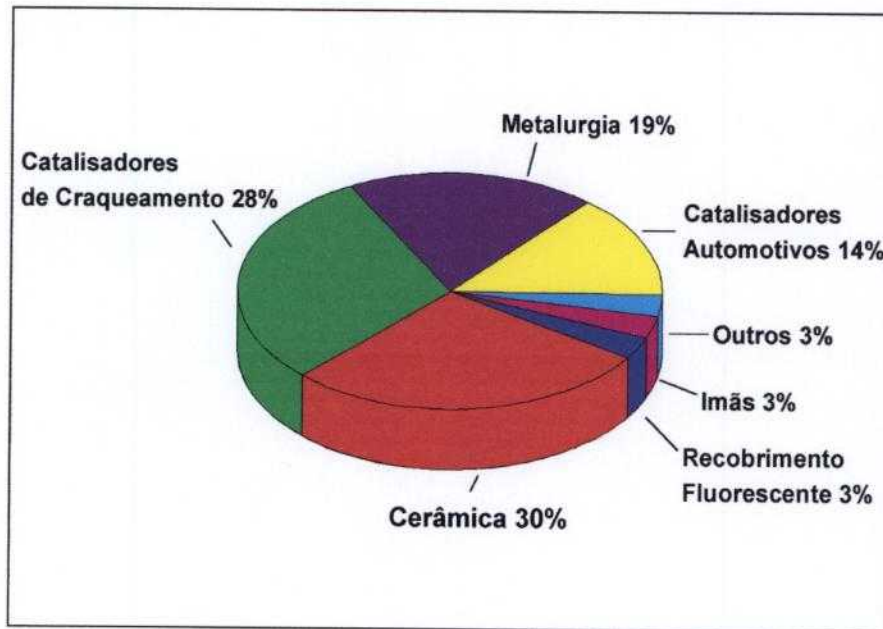


Figura 3 – Panorama mundial das aplicações das terras raras em 2002^[44]

Para novos produtos e aplicações vêm sendo realizados pesquisas e desenvolvimentos para obter compostos de elevada pureza.

O campo de materiais de partida para a preparação de fósforos tem experimentado uma forte evolução na última década. Em particular na área de componentes de iluminação fluorescente ^[5, 37, 39].

Um dos mais impressionantes exemplos do desenvolvimento dos compostos de terras raras, de acordo com os especialistas, foi o do sulfeto de cério como uma alternativa de pigmento para o vermelho de compostos de selênio, enxofre e cádmio, utilizado para coloração de plásticos e tintas. Atualmente, compostos de terras raras dopados com compostos inorgânicos vêm sendo usados no campo de pigmentos coloridos tais como $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$, que é um dos melhores pigmentos amarelos para a indústria cerâmica ^[37].

Os catalisadores de três vias atualmente vêm sendo usados em todos os carros novos na Europa e Estados Unidos, visando diminuir o nível das emissões de poluentes. Neste catalisador utiliza-se o óxido de cério não só por suas numerosas propriedades catalíticas mas principalmente por sua elevada estabilidade térmica ^[37, 45]. No Brasil este tipo de catalisador também já está em uso.

Muitos outros campos podem ser descritos onde as terras raras encontram potencial interesse de aplicações. Dentre eles pode-se citar os supercondutores, ímãs permanentes, óxidos para componentes de célula a combustível e janelas luminosas eletrocromicas [37, 46-48].

2.3.1 Ítrio e sua importância

O óxido de ítrio (Y_2O_3) é de grande importância na tecnologia e ciência moderna. Seus compostos encontram diversas aplicações na tecnologia avançada e em sistemas de instrumentação a laser.

O Y_2O_3 de elevada pureza dopado com európio é utilizado como substância fluorescente nos tubos de televisores coloridos desenvolvendo a coloração vermelha. Também utiliza-se o Y_2O_3 para produzir "granadas" de ferro e ítrio os quais são filtros eficazes de microndas [49-51].

O Y_2O_3 é o mais importante composto comercial de ítrio, com seu maior uso em cerâmicas estruturais como a zircônia estabilizada com Y_2O_3 (TZP). Este óxido tem um elevado ponto de fusão. Em cerâmicas eletrônicas é utilizado como sensor de oxigênio (YSZ) [49-51].

Pequenas quantidades de ítrio são usadas em ligas de alumínio e magnésio para aumentar a resistência mecânica. Os compostos de ítrio são usados como catalisadores. Existem também várias aplicações na medicina e biotecnologia [40, 49].

Devido suas propriedades termoluminescentes o ítrio vem sendo usado, nos Estados Unidos, na manufatura de camisas incandescentes para iluminação a gás, em substituição ao tório.

As granadas de Y – Fe e Y – Al e Gd com as seguintes fórmulas $Y_3Fe_5O_{12}$ e $Y_3Al_5O_{12}$ apresentam interessantes propriedades magnéticas.

Granadas de Y – Fe são muito eficientes como transmissores e transdutores de energia acústica ^[51].

Granada de Y – Al com dureza de 8,5 é um “gemstone” (imitando o diamante) ^[50, 51].

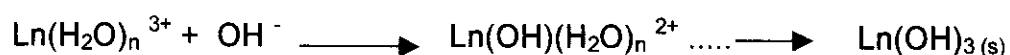
2.3.2 Lantânio e sua importância

O primeiro membro da série dos lantanídeos, o lantânio, é proveniente de minerais como a bastnaesita e monazita. O lantânio é o segundo lantanídeo mais abundante depois do cério.

Em termos gerais as propriedades químicas dos lantanídeos estão entre as dos alcalino-terrosos, ferro e alumínio. As espécies químicas de La(III) são o protótipo para o comportamento de todos os lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} . Em termos de basicidade o lantânio é o mais básico.

Uma consequência é que as moléculas de água e íons hidroxila são ligantes particularmente fortes e em soluções aquosas. Ligantes como os ânions oxalatos e carbonatos podem também associarem-se fortemente ao cátion do lantanídeo.

Em $\text{pH} < 6$ os lantanídeos existem como íons aquosos não hidrolisados. Se o pH aumenta, resulta a hidrólise dos cátions hidratados, ocorrendo a precipitação, conforme a equação de reação a seguir:



Para os compostos comuns a solubilidade em água pode ser resumida em:

- solúveis: nitrato, cloreto, brometo e iodeto
- parcialmente solúveis: acetato, sulfato
- insolúveis: óxido, carbonato, oxalato, fluoreto, hidróxido e fosfato

Os sais duplos às vezes podem ser menos solúveis do que sais simples solúveis, por exemplo, nitrato duplo de lantânio e magnésio e sulfatos duplos, como sulfato duplo de sódio e cério.

O lantânio e todos os lantanídeos formam complexos estáveis com agentes quelantes como o EDTA. O lantânio é muito eletro-positivo como todos os lantanídeos.

Recentemente tem-se observado um grande desenvolvimento nas aplicações do lantânio. Dentre elas pode-se citar o uso na preparação de catalisadores como o La/Ni, compostos policristalinos como $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$, os quais são semicondutores e eletrodos de Mg_2Ni [52-58].

O lantânio também vem sendo testado na fabricação de filmes de Y_2O_3 como espécie dopante, melhorando as propriedades dos filmes. Na metalurgia, utiliza-se em ligas de lantânio e outros metais, na preparação de cerâmicas avançadas e na produção de componentes para célula a combustível^[59, 60].

2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS TERRAS RARAS

Os elementos das terras raras apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes, os quais têm estrutura semelhante das camadas eletrônicas externas 5d e 6s. Os lantanídeos diferem entre si no preenchimento progressivo do subnível eletrônico 4f.

A série das terras raras resulta do preenchimento progressivo do subnível 4f. Uma consequência do preenchimento do subnível 4f é a diminuição do raio atômico e iônico dos membros da série, do mais leve (La) ao mais pesado (Lu). Esta característica é conhecida como *contração lantanídica*.

A *contração lantanídica* se reflete nas propriedades dos átomos e íons observando-se os seguintes comportamentos:

- aumento nos potenciais iônicos
- aumento na estabilidade de formação de complexos
- maior tendência na formação de complexos com menor número de coordenação
- aumento no grau de covalência
- decréscimo na basicidade
- menor tendência de oxidação dos metais
- aumento da hidrólise

Na Figura 4 é apresentado a variação dos raios iônicos dos lantanídeos trivalentes em função dos números atômicos. Esta figura ilustra a contração lantanídica.

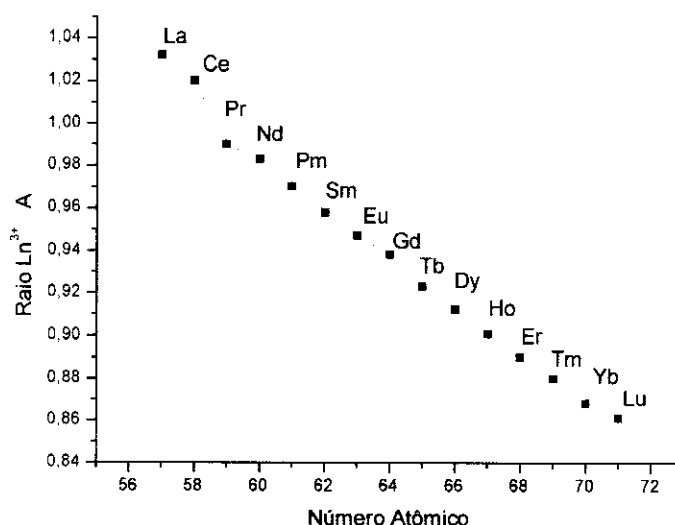


Figura 4: Raios iônicos dos lantanídeos trivalentes em função dos números atômicos

Os elementos das terras raras, com exceção do cério, apresentam como característica a trivalência dando origem aos óxidos do tipo M_2O_3 que são básicos. O cério apresenta-se também no estado de oxidação (IV) com estabilidade suficiente para existir em soluções aquosas e compostos sólidos. Já o Eu, Sm e Yb podem ser reduzidos ao estado de oxidação (II), sendo o Eu(II) o mais estável. A dureza e o ponto de ebulição dos elementos aumentam do Ce ao

Lu devido ao aumento da atração entre os átomos à medida que seus tamanhos diminuem^[3, 61].

O Sc, Y e La formam somente íons trivalentes pois a retirada de 3 elétrons conduz à configuração de gás nobre^[61].

As terras raras são classificadas de acordo com o número atômico em *leves* (La, Ce, Pr e Nd), *médias* (Sm, Eu, Gd, Tb, e Dy) e *pesadas* (Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Podem também ser classificadas de acordo com a solubilidade dos sulfatos duplos de Na e K em^[61]:

- grupo do cério (La, Ce, Pr, Nd, Sm): insolúveis
- grupo do térbio (Eu, Gd, Tb): pouco solúveis
- grupo do ítrio (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu): solúveis

Na Tabela 8 são apresentadas as configurações eletrônicas e raios iônicos das terras raras trivalentes^[3, 29].

Tabela 8: Configurações eletrônicas e raios iônicos das terras raras (TR)^[3, 29]

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica da camada de valência		Raio (Å) TR ³⁺
			TR ⁰	TR ³⁺	
Escândio	Sc	21	3d ¹ 4s ²	[Ar]	0,68
Ítrio	Y	39	4d ¹ 5s ²	[Kr]	0,88
Lantânio	La	57	5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	1,032
Cério	Ce	58	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	1,020
Praseodímio	Pr	59	4f ³ 6s ²	4f ²	0,990
Neodímio	Nd	60	4f ⁴ 6s ²	4f ³	0,983
Promécio	Pm	61	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	(0,970)
Samário	Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	0,958
Európio	Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	0,947
Gadolínio	Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	0,938
Térbio	Tb	65	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	0,923
Disprósio	Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	0,912
Hólmio	Ho	67	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	0,901
Érbio	Er	68	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	0,890
Túlio	Tm	69	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	0,880
Ítérbio	Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	0,868
lutécio	Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	0,861

2.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Na natureza os elementos das terras raras estão associados em misturas mais ou menos complexas, as quais, por conta de sua similaridade nas propriedades químicas são muito difíceis de separar.

A preparação de compostos puros das terras raras é um processo trabalhoso e demorado, estabelecendo em primeiro lugar uma separação prévia em grupos. Posteriormente, a partir do concentrado de cada grupo efetua-se a separação individual. Essa separação pode ser feita pelos processos seguintes:

- 1- estados de oxidação
- 2- cristalização fracionada
- 3- precipitação ou dissolução fracionada
- 4- troca iônica
- 5- extração com solventes

As técnicas de separação são classificadas por Spedding e Daane apud^[5] em dois grupos: Métodos clássicos e métodos atuais. Os métodos clássicos incluem a cristalização fracionada, precipitação fracionada e estados de oxidação. Os métodos atuais, troca iônica e extração com solventes (líquido – líquido) são responsáveis por uma redução substancial dos custos de separação.

- **Estados de Oxidação**

Os elementos das terras raras apresentam como característica o estado de oxidação (III). O cério e o európio podem se apresentar no estado de oxidação (IV) e (II), respectivamente, com estabilidade suficiente para existir em compostos sólidos e soluções aquosas. Os íons dos elementos com valências diferentes apresentam propriedades diversas e essas características tornam mais fácil a sua separação dos demais.

Os elementos Pr e Tb podem ser oxidados à valência (IV). O cério (III) pode ser facilmente oxidado a Ce(IV) por diversos agentes oxidantes tais como: peroxidissulfato ou bismutato em meio nítrico ou permanganato de potássio com carbonato de sódio a quente. A separação do Ce(IV) das demais terras raras pode ser feita por extração com solventes orgânicos ou como precipitados com hidróxidos devido a sua baixa solubilidade, ou seja, um alto valor do produto de solubilidade - pK_{ps} em relação aos outros elementos das terras raras. Na Tabela 9 são apresentados os pH de precipitação e os valores dos PS dos hidróxidos de terras raras à temperatura de 25°C^[61].

Tabela 9 – pH de precipitação e produtos de solubilidade (pK_{ps}) dos hidróxidos de terras raras a 25°C^[61]

HIDRÓXIDO	pH (NO ₃ ⁻)	pK_{ps}
Sc(OH) ₃	-	29,4
Y(OH) ₃	6,95	22,8
La(OH) ₃	7,82	19,0
Ce(OH) ₃	7,60	19,5
Ce(OH) ₄	-	50,4
Pr(OH) ₃	7,35	21,2
Nd(OH) ₃	7,31	21,5
Sm(OH) ₃	6,92	22,0
Eu(OH) ₃	6,82	23,1
Gd(OH) ₃	6,83	-
Er(OH) ₃	6,76	23,4
Tm(OH) ₃	6,40	23,5
Yb(OH) ₃	6,30	23,6
Lu(OH) ₃	6,30	23,7

O Eu(III) pode ser reduzido pelo zinco ou amálgama de sódio. O Eu(II) forma sulfato insolúvel, podendo ser separado por coprecipitação com sulfato de bário, de suas soluções diluídas^[5].

- **Cristalização, Precipitação ou Dissolução Fracionada**

Estas técnicas baseiam-se na diferença de solubilidade dos compostos de lantanídeos, a qual decresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico do La ao Lu.

A precipitação ou dissolução fracionada consiste na repetição de várias dissoluções e ou/ precipitações parciais, por meio das quais a concentração dos elementos menos solúveis cresce na fase sólida e decresce na líquida.

As principais desvantagens são o grande volume de soluções e frações intermediárias e a exigência de controle operacional rigoroso em cada fase.

Uma das técnicas de cristalização fracionada consiste na concentração da solução de terras raras por evaporação. Em seguida os cristais são separados e redissolvidos e a cristalização e evaporação são repetidas diversas vezes. Esta técnica é muito demorada e pouco eficiente, necessitando de um grande número de operações de cristalização e dissolução até a obtenção de um produto final purificado. Pode-se aplicar esse método para a separação do La(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III) na forma de nitratos duplos de amônio: separação de ítrio das outras terras raras pesadas como cromato duplo e também separação, como concentrados de Y, Sm, Gd, ou Gd e Dy ^[5, 62].

Outra técnica de precipitação fracionada foi a dos sulfatos duplos de terras raras e sódio ou potássio ^[61].

- **Extração com Solventes**

A técnica de extração com solventes, ou distribuição líquido/líquido, é conhecida há mais de 100 anos como método de separação em procedimentos analíticos. Esta técnica consiste em transferir uma substância dissolvida (soluto) de uma fase líquida (fase aquosa – FA), para outra fase líquida imiscível com a primeira (fase orgânica – FO).

A distribuição líquido/líquido pode ser classificada em três tipos: extração em copo, extração em contracorrente descontínua e extração contínua.

A extração em copo é a mais simples. Trata-se de extração em um equilíbrio único. Esta técnica está baseada na distribuição do soluto entre as duas fases imiscíveis, simplesmente agitando estas duas fases, até o equilíbrio termodinâmico ser atingido. Posteriormente, as duas camadas são separadas seja por ação da gravidade apenas, quando as densidades o permitem, seja por centrifugação, quando as densidades forem próximas entre si.

A extração em contracorrente descontínua consiste de uma série de extrações individuais realizadas em seqüência. Esse tipo de distribuição líquido/líquido é realizada em misturadores - decantadores. Esta técnica é utilizada para a separação de substâncias cujas razões de distribuição são próximas. Por exemplo, compostos dos elementos lantanídeos.

A extração contínua faz uso de um fluxo contínuo de solvente imiscível, através da solução. Este tipo de extração é realizado em coluna pulsada. Geralmente é utilizada quando o valor da razão de distribuição é grande.

A extração com solventes tem sido aplicada amplamente para a separação dos elementos das terras raras. Esta técnica é utilizada quando se quer produzir macroquantidades de terras raras^[38].

A separação das terras raras por extração vem sendo realizada com os solventes seguintes: fosfato de tri - n - butila (TBP), compostos de amônio quaternário, ácidos carboxílicos terciários, ácido bis (2,4,4 - trimetil pentil) ditiofosfínico e ácidos alquil-fosfóricos. Dentre os ácidos alquil-fosfóricos o di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) é o mais versátil. Vários estudos de extração de ítrio com D2EHPA vem sendo realizados. Na verdade este tipo de extração segue o modelo de troca iônica, onde o trocador é líquido. Para separação de escândio e ítrio também pode-se utilizar o fosfato de tris(2-etilhexil) (TEHP)^[63-66].

Entre os muitos agentes extratores o PC-88A (2-etil hexil hidrogeno 2-etil hexil fosfonato) é um dos mais usados. Ele possui alta eficiência de separação e baixa solubilidade em água^[39].

Embora a extração com solventes venha sendo amplamente utilizada, tem ainda algumas desvantagens. Uma delas é o baixo fator de enriquecimento individual, exigindo grande número de estágios. Geralmente a razão entre a fase orgânica e aquosa é muito grande ^[39].

- **Cromatografia de Troca Iônica**

A técnica de cromatografia de troca iônica para separação de ítrio e lantânio dos demais elementos das terras raras será apresentada no item 2.8.

2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A SEPARAÇÃO DE ÍTRIO DOS DEMAIS ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS POR PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

A basicidade das terras raras varia de elemento para elemento e conseqüentemente, reações as quais dependem da basicidade relativa podem ser empregadas para separação desses elementos. Entre essas reações destaca-se a precipitação fracionada de hidróxidos via amônia, hidróxidos alcalinos e outros óxidos básicos.

O método de precipitação via amônia tem uma vantagem sobre os outros métodos que dependem da basicidade dos elementos. A separação se dá na ordem estrita de basicidade, a qual começa com a base mais fraca, que é o primeiro a ser precipitado como segue: Th, Ce(IV), Sc, Yb, Tm, Er, Ho, Tb, Y, Sm, Gd, Nd, Pr Ce(III) e La.

A precipitação homogênea de hidróxidos de terras raras por hidrólise da uréia foi primeiramente estudada por SELWOOD^[67] em 1933. Neste trabalho o autor separou lantânio e neodímio por hidrólise da uréia a partir de mistura desses elementos.

Em 1936, FOGG e HESS ^[68] separaram érbio e ítrio por hidrólise da

uréia à temperatura de 90-95⁰C a partir de soluções nítricas na presença de íon sulfato.

A preparação de carbonatos de várias terras raras leves por precipitação homogênea foi reportada pela primeira vez por SALUSTKY e QUILL^[69] que utilizaram ácido tricloroacético como precursor.

AKINC *et al.*^[70] desenvolveram um método de precipitação de carbonatos básicos de lantanídeos via hidrólise da uréia.

PANCHULA e AKINC^[71] prepararam partículas de carbonato de lantânio por precipitação homogênea de nitrato de lantânio puro com uréia.

UMEDA e ABRÃO^[16, 17] propuseram um processo para a separação de elementos das terras raras individuais utilizando a precipitação homogênea com uréia aplicada aos cloretos de terras raras obtido a partir da areia monazítica.

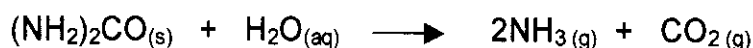
SOHN e colaboradores^[72] sintetizaram partículas de ítria por precipitação homogênea com uréia em soluções aquosas. O efeito de 4 variáveis experimentais tais como: concentração de ítrio e uréia, temperatura de reação e pH da solução foram caracterizados em termos de morfologia das partículas e cinética de reação.

LI, LIU e HONG^[73] descreveram um método de preparação de precursores de fósforos de Gd₂O₃:Eu³⁺ por precipitação homogênea com uréia com diferentes surfactantes.

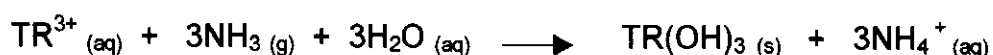
WANG *et al.*^[74] sintetizaram precursores de granadas de ítrio e alumínio via precipitação homogênea na presença de uréia.

A precipitação fracionada consiste na repetição de várias precipitações parciais realizadas por introdução de um agente neutralizante, de maneira que a taxa de recuperação e pureza dos compostos dependem do controle do pH. Como agente neutralizante vem sendo utilizada a uréia.

A uréia hidrolisa-se à temperatura de aproximadamente 90°C conforme a equação de reação a seguir:



A amônia liberada contribui para o aumento gradativo do pH que leva à precipitação dos hidroxidos de terras raras (ou hidroxicompostos, como hidroxicloreto ou hidroxicarbonatos) conforme a equação de reação:



Obs: TR = terras raras

Com o controle do pH é possível precipitar as outras terras raras e manter o ítrio e o lantânio em solução, já que o ítrio e o lantânio precipitam em pH mais elevado.

Uma das vantagens da utilização da uréia é a produção gradativa do agente precipitante (NH_3) no próprio meio da reação, evitando a alta concentração local, proporcionando um melhor controle do pH de precipitação.

O propósito desta primeira parte da tese foi estudar um processo de separação de lantânio e ítrio dos demais elementos das terras raras por precipitação homogênea fracionada com uréia obtendo-se um concentrado de ítrio e lantânio.

2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A LIXIVIAÇÃO E COMPLEXAÇÃO DAS TERRAS RARAS COM CARBONATOS ALCALINOS A PARTIR DE CONCENTRADOS

A lixiviação é um dos métodos amplamente utilizados para a extração dos elementos das terras raras de seus minérios monazita, xenotima e bastnaesita. O agente lixiviante mais comumente utilizado é o hidróxido de sódio. O tratamento é feito em autoclave.

Trabalhos de lixiviação ácida também têm sido reportados na literatura^[75, 76].

No Brasil e na Índia, o tratamento alcalino da monazita tem sido preferido para a extração comercial das terras raras.

Os carbonatos de terras raras são pouco solúveis em água. Encontra-se indicado na literatura que os carbonatos do *grupo do cério* (La, Ce, Pr, Nd e Sm) são insolúveis em água e em carbonato de amônio, enquanto as terras do *grupo do ítrio* (Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb e Lu) são insolúveis em água e solúveis em carbonato de amônio^[77].

Tanto os carbonatos normais quanto os carbonatos duplos de terras raras apresentam um grau considerável de solubilidade em carbonatos alcalinos, especialmente em carbonato de potássio, provavelmente devido à formação de complexos^[61].

A solubilidade das terras raras varia progressivamente de elemento para elemento, sendo as terras raras pesadas mais solúveis do que as terras raras leves. Sua solubilidade é função da concentração e do tipo de carbonato: carbonato de sódio, potássio e amônio.

TAKETATSU^[78, 79] determinou a concentração mínima de carbonato de potássio e carbonato de amônio necessária para dissolução do precipitado de carbonato de terras raras.

A partir dos resultados pode-se observar que a quantidade das terras raras dissolvida aumenta com o aumento da concentração de carbonato e também com aumento do número atômico, exceto para o cério, ítrio e escândio.

Por exemplo, os carbonatos precipitados de Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y, Sc são dissolvidos completamente em soluções de carbonato de potássio mais concentradas do que 0,55; 0,45; 0,35; 0,30; 0,25; 0,15 e 0,10 Mol L⁻¹, respectivamente. O precipitado de carbonato de lantânio não pode ser dissolvido completamente mesmo em carbonato de potássio 1,0 Mol L⁻¹.

Como o cério é oxidado para o estado tetrapositivo em soluções de carbonato de potássio ou amônio, seu comportamento difere dos demais elementos das terras. Em solução mais concentrada que $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$, o cério é capaz de existir em solução. Por outro lado, em solução de carbonato de potássio com concentrações maiores que $0,4 \text{ Mol L}^{-1}$, o cério é dissolvido completamente, mas reprecipita quando deixado por várias horas em repouso^[78].

TAKETATSU *et al.*^[80] verificaram que quando um excesso de bicarbonato de potássio é adicionado a uma solução de cloreto ou nitrato de terras raras, primeiro o bicarbonato de terras raras é precipitado e depois é dissolvido parcialmente ou completamente por agitação.

Pode-se observar que a quantidade de íons de terras raras dissolvida aumenta com o aumento da concentração de bicarbonato de potássio e também com o aumento do número atômico, exceto para o Ce e Y.

Desde que o cério é parcialmente oxidado para o estado tetrapositivo em solução de bicarbonato seu comportamento difere das outras terras raras. Este comportamento é similar ao obtido usando-se carbonato de potássio.

Todavia, os precipitados de lantanídeos leves (La, Pr e Nd) podem ser dissolvidos em carbonato de potássio $1,8 \text{ Mol L}^{-1}$. Por outro lado os lantanídeos pesados (Dy, Er, Y) podem ser facilmente dissolvidos em soluções de bicarbonato de potássio de concentrações mais baixas^[80].

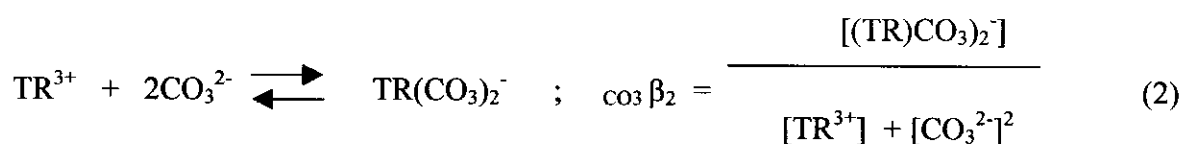
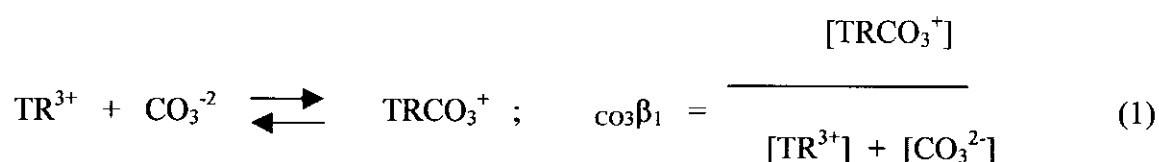
FIRSCHING^[81] determinou os produtos de solubilidade dos carbonatos de terras raras a 25°C encontrando que o mais solúvel é o carbonato de lantânio ($pK_{ps}=29,91$), seguido do carbonato de érbio ($pK_{ps}=28,25$) e o menos solúvel é o carbonato de escândio ($pK_{ps}=35,77$).

LEE e BYRNE^[82] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos de carbonatos para cinco elementos das terras raras trivalentes, Ce, Eu, Gd, Tb, Yb via extração por solventes e força iônica igual a $0,70 \text{ M dm}^{-3}$. As

constantes de estabilidade estimadas para o Ce, Eu e Yb estão de acordo com as determinadas em trabalhos anteriores. Em seus ensaios os autores constataram que a constante de estabilidade para o Gd é menor que as do Eu e Tb.

LIU e BYRNE^[83] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos de carbonatos de ítrio e gadolínio via extração por solventes a 25⁰C e força iônica de 0,7 M dm⁻³. Ao compararem os resultados com as constantes de complexação do Eu(III), Gd(III) e Tb(III) obtidos por outros pesquisadores utilizando o mesmo processo constataram excelente acordo para a complexação do Gd(III).

LIU e BYRNE^[84] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos de carbonato de ítrio e todos os lantanídeos a 25⁰C e força iônica de 0,70 M dm⁻³ via extração por solventes e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS). As medidas das constantes de formação dos complexos TRCO₃⁺, TR(CO₃)₂⁻ a partir de TR³⁺, onde TR é um cátion de terras raras, são similares àquelas determinadas por radioquímica para os íons trivalentes de Y, Ce, Eu, Gd, Tb e Yb. Foram estudados os seguintes equilíbrios:



Na Tabela 10 são apresentadas as constantes de estabilidade dos complexos de carbonato de terras raras 25⁰C, força iônica igual a 0,70 M dm⁻³ determinadas por ICP-MS.

Tabela 10: Constantes de estabilidade dos complexos de carbonatos de terras raras $T=25^{\circ}\text{C}$, força iônica $0,70 \text{ M dm}^{-3}$ – Técnica ICP-MS ^[87]

ELEMENTO	Log ($\text{CO}_3\beta_1$)	Log ($\text{CO}_3\beta_2$)
Y	$5,75 \pm 0,02$	$10,11 \pm 0,01$
La	$5,00 \pm 0,01$	$8,78 \pm 0,03$
Ce	$5,33 \pm 0,02$	$9,24 \pm 0,02$
Pr	$5,50 \pm 0,02$	$9,56 \pm 0,02$
Nd	$5,55 \pm 0,03$	$9,65 \pm 0,04$
Pm	-	-
Sm	$5,73 \pm 0,01$	$10,01 \pm 0,01$
Eu	$5,75 \pm 0,01$	$10,11 \pm 0,01$
Gd	$5,66 \pm 0,01$	$9,96 \pm 0,01$
Tb	$5,73 \pm 0,01$	$10,26 \pm 0,01$
Dy	$5,83 \pm 0,01$	$10,39 \pm 0,01$
Ho	$5,82 \pm 0,01$	$10,48 \pm 0,01$
Er	$5,88 \pm 0,01$	$10,60 \pm 0,01$
Tm	$5,95 \pm 0,01$	$10,75 \pm 0,01$
Yb	$6,08 \pm 0,02$	$10,48 \pm 0,01$
Lu	$6,02 \pm 0,02$	$10,85 \pm 0,01$

O comportamento dos lantanídeos trivalentes em solução é diferenciado baseando-se principalmente nos raios iônicos os quais variam de pequenos incrementos, menores do que 20%, ao longo dos 15 membros da série^[83].

Neste caso, o comportamento do ítrio deveria seguir o comportamento do hólmio, o qual tem um raio iônico similar ao do ítrio.

Ao contrário desta expectativa, o ítrio poder ocupar quase que qualquer posição na série dos lantanídeos com relação às constantes de formação de seus complexos ^[83, 84].

A posição do Y (III) entre as terras raras trivalentes é uma função relativa não só do raio iônico do Y e das terras raras, mas também da origem do ligante ^[85, 86].

Essa propriedade do ítrio de ocupar quase que qualquer posição na série dos lantanídeos com base nas constantes de formação de seus complexos é conhecida há muito tempo sendo a base de muitos processos de separação ^[86].

O sistema terras raras-carbonato é muito importante não só do ponto de vista analítico, como também industrial.

Como exemplo da importância do sistema terras raras-carbonato em escala industrial, pode-se citar a produção e comercialização realizada pela ORQUIMA de frações de terras raras como:^[77]

- carbonatos de terras raras
- carbonatos de terras raras de baixo teor em cério (LCC)
- carbonato de didímio-45
- carbonato de didímio-50
- carbonato de neodímio-85
- carbonato de ítrio-85

QUEIROZ ^[77] estudou o comportamento do La, Ce, Pr, Nd e Sm em soluções de carbonato de amônio e mistura de carbonato de amônio – hidróxido de amônio buscando a máxima solubilização das terras raras leves.

Em seus ensaios QUEIROZ ^[25, 26, 77] verificou que os complexos de carbonato de terras raras em presença de peróxido de hidrogênio formam precipitados, os quais foram identificados como peroxicarbonatos de terras raras.

A partir dos experimentos foi constatado que a solubilização dos carbonatos de terras raras em carbonato de amônio é mais fácil à medida que aumenta o número atômico. Já para os peroxicarbonatos de terras raras foi observado que com o aumento do número atômico a precipitação fica mais lenta.

Os peroxicarbonatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Eu, Gd e Ho precipitam imediatamente, enquanto que os peroxicarbonatos Tm, Yb e Er, levam um determinado tempo para precipitar. Essa diferença no tempo de precipitação sugere que a síntese dos peroxicarbonatos pode ser uma via de separação destes elementos.

Nesta tese propôs-se um método para a separação e recuperação de ítrio de um concentrado de terras raras por lixiviação com solução de carbonato de amônio seguido de precipitação dos peroxicarbonatos de terras raras.

2.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE A SEPARAÇÃO DE ÍTRIO E LANTÂNIO DAS TERRAS RARAS POR TECNOLOGIA DE TROCA IÔNICA

A primeira separação cromatográfica das terras raras foi realizada durante a Segunda Guerra Mundial como um constituinte do Projeto Manhattan e publicada em 1947 em uma edição especial do Journal of the American Chemical Society^[87-89].

Essa técnica revolucionou as separações das terras raras por reduzir o tempo de separação de anos (típico fracionamento por cristalização – precipitação) para dias ou horas.

Desde a década de 50 uma variedade de métodos de cromatografia líquida como cromatografia aniônica, catiônica e fase reversa vem sendo utilizada com sucesso para a separação das terras raras.

O processo de separação de terras raras por resina de troca catiônica consiste na fixação dos cátions sobre o polímero trocador, devido a uma atração eletrostática da parte negativa do trocador.

A intensidade de atração depende do raio iônico hidratado e quanto menor seu valor, maior será a fixação das terras raras pela resina. Para íons trivalentes de terras raras o tamanho do raio iônico hidratado cresce com o número atômico. Após a fixação dos cátions, faz-se um deslocamento diferencial dos mesmos por meio de um eluente.

Técnicas cromatográficas de separação por gradiente de eluição têm desempenhado um papel importante na separação e determinação de elementos das terras raras nas últimas décadas.

Entre os principais fatores que influenciam a separação das terras raras por cromatografia de troca iônica estão: atração seletiva das terras raras, diferenças entre as constantes de estabilidade dos complexos e condições de eluição (vazão do eluente, temperatura, concentração e pH) e também o tamanho da partícula da resina.

Por causa da série de afinidade dos elementos das terras raras ser muito similar, a separação por eluição com ácidos inorgânicos é quase impossível. Entretanto bons resultados podem ser obtidos com eluentes complexantes como ácido cítrico, láctico, glicólico, alfa-hidroxisobutírico (HIBA), ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) e o ácido hidroxietileno-diamino-tetracético (HEDTA).

As principais resinas utilizadas na separação das terras raras são as catiônicas. Porém, a aplicação de trocadores aniônicos em meio nítrico concentrado ou solução nítrica na presença de um solvente orgânico tem dado novas possibilidades de separação dos elementos das terras raras^[40].

Os elementos das terras raras não são adsorvidos em resinas aniônicas em meio HCl, provavelmente devido a baixa estabilidade do cloro-complexo de carga negativa desses elementos. Portanto, as terras raras podem ser separadas de outros elementos como Fe(III), Co(II), Co(III), Mo(IV), W(VI), Ru(IV), Os(IV), Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Cu(II), Au(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ga(III), In(III), Tl(III), Ge(IV), Sn(II), Sn(IV), As(III), Sb(III), Sb(V), Bi(III), U(IV), que são fixados na resina como espécies aniônicas^[90, 91].

Os mais importantes desenvolvimentos nas separações individuais de lantanídeos estão ocorrendo na área de cromatografia líquida. Um importante avanço na cromatografia líquida foi o desenvolvimento da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) durante os anos 60^[92, 93].

A primeira aplicação da HPLC para separação de lantanídeos foi realizada em 1972. Sisson *et al.* ^[94] separaram Lu, Yb, Tm, Tb, Gd, Eu, Nd, Ce, La e Y a partir de uma mistura sintética desses elementos. Como agente complexante foi utilizado o HIBA. A separação das terras raras foi realizada por

gradiente de concentração de $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$ a $0,42 \text{ Mol L}^{-1}$ em pH 5,2 - 5,3. A separação de todas as terras raras foi obtida em menos de 5 horas.

ELCHUK e CASSIDY^[95] e KNIGHT *et al.*^[96] usaram o eficiente sistema de HPLC para a separação e determinação La(III), Nd(III) e muitos produtos de fissão em combustíveis nucleares.

JONES e colaboradores^[97] obtiveram excelente separação individual de todos os elementos das terras raras por HPLC. Nestes experimentos os autores empregaram uma coluna de fase reversa de sílica – C₁₈. A separação foi obtida por eluição com o agente complexante ácido oxálico $0,0005 \text{ Mol L}^{-1}$ e hidróxido de tetra-n-butilamônio $0,0025 \text{ Mol L}^{-1}$ como par iônico em pH 4,6.

Em 1986, CASSIDY *et al.*^[98] e BARKLEY e colaboradores^[99] demonstraram que a HPLC é um método rápido e preciso para a separação e determinação de lantânio em combustíveis nucleares.

Os pesquisadores também empregaram uma coluna de fase reversa de sílica - C₁₈, como agente complexante foi utilizado o HIBA e o octanosulfonato (C₈SO₃⁻).

Devido aos elementos das terras raras apresentarem estado de oxidação trivalente, eles existem em solução aquosa como cátions fortemente hidratados. Agentes quelantes orgânicos podem substituir parte da água de hidratação, formando complexos com distintas constantes de formação.

Os complexos fracos apresentam um decréscimo desprezível no valor da carga positiva. Já os complexos mais fortes apresentam um decréscimo de maior valor.

As terras raras pesadas formam complexos mais fortes que as leves.

Na HPLC os complexos de terras raras pesadas são eluídos primeiro. Portanto com HIBA e C₈SO₃⁻ a ordem de eluição é do Lu para o La.

Quando essa ordem é utilizada para separar e determinar quantidades traço de elementos das terras raras em sua matriz, somente os elementos mais pesados que o da matriz são separados e determinados. Todos os elementos das terras raras mais leves que o da matriz são mascarados pelo elemento da matriz.

Portanto, para separar e determinar quantidades traço em matriz de terras raras a ordem de eluição deve ser invertida, isto é, o La deve ser eluído primeiro, seguido pelas outras terras raras com o Lu sendo eluído por último.

Essa ordem de eluição pode ser obtida com complexos aniônicos de terras raras formados com adequados agentes complexantes como: citratos, tartaratos e oxalatos. Estes complexos e os agentes quelantes exibem distintas constantes de formação e podem ser separados por troca aniônica com ordem de eluição do La para o Lu.

Atualmente, os pesquisadores^[48] estão experimentando agentes complexantes como o ácido iminodiacético (IMDA) e o trimetafosfato de sódio. A partir de seus experimentos, os pesquisadores puderam observar que é possível a separação de Y dos demais elementos Ho e Er com IMDA em resina aniônica forte.

NESTERENKO e JONES^[100] separaram ítrio e as demais terras raras no sistema cromatográfico sílica – IMDA – ácido nítrico diluído na presença de nitrato de potássio como eluente.

Esforços para simplificar a troca iônica e torná-la mais econômica vem sendo realizados. As pesquisas concentram-se principalmente na investigação de novos agentes complexantes e sua regeneração, trocadores aniônicos, bem como trocadores iônicos quelantes relativamente modificados com afinidade de troca iônica diferenciada para elementos das terras raras individuais^[101].

Álcoois alifáticos, acetona, tetrahidrofuranos, ácido acético, e dimetilsulfoxidos entre outros vem sendo testados.

A maior vantagem da cromatografia de coluna é a capacidade de realizar separações desde escala analítica em preparações de laboratório, até em macro quantidades como na produção industrial.

As separações das terras raras em macro escala frequentemente envolvem a cromatografia por deslocamento utilizando como eluentes agentes complexantes como, citratos e quelantes orgânicos como o EDTA e o HEDTA.

Na Tabela 11 são apresentadas as constantes de formação de complexos de terras raras com EDTA E HEDTA.

Tabela 11: Constantes de formação de complexos de terras raras^[61]

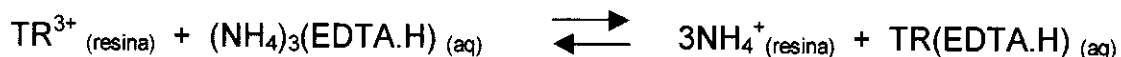
TR (III)	EDTA	HEDTA
Y	18,09	14,49
La	15,50	13,22
Ce	15,98	14,08
Pr	16,40	14,39
Nd	16,61	14,71
Sm	17,14	15,15
Eu	17,35	15,21
Gd	17,37	15,10
Tb	17,93	15,10
Dy	18,30	15,08
Ho	-	-
Er	18,85	15,17
Tm	19,32	15,38
Yb	19,51	15,64
Lu	19,83	15,79

Um importante avanço na utilização do EDTA foi a introdução de Cu(II), Fe(III) ou Zn(II) como íon retentor dos lantanídeos durante a eluição aumentando a eficiência da separação ^[17, 102-105].

Os íons retentores apresentam como características, menor afinidade para as resinas do que os íons de terras raras e formação de complexos mais estáveis que as terras raras com os mesmos agentes complexantes.

Neste método, duas colunas são conectas em série e a mistura de terras raras trivalentes é carregada na primeira coluna. A seguir é feita a eluição com solução de EDTA, como um sal de amônio. Conforme a equação de

reação a seguir:



Os complexos de terras raras eluídos da primeira coluna são então retidos na segunda coluna contendo o trocador de cátions na forma de Cu(II), Zn(II) ou Fe(III) onde uma série de milhões de sorpções e desorpções são realizadas, culminado com uma eficiente separação das terras raras individuais.

A troca iônica das terras raras com o íon retentor, por exemplo o Zn(II), ocorre devido à estabilidade do complexo de Zn-EDTA. Dessa forma a segunda coluna passa a ficar carregada com as terras raras. De acordo com a equação de reação abaixo:



Terminada a eluição do Cu(II), Zn(II) ou Fe(III) começa a eluição dos lantanídeos, sendo que os mais pesados são eluídos primeiro.

Um dos métodos para obtenção de ítrio de elevada pureza é a cromatografia de troca iônica.

Com o aumento do uso do ítrio, a separação e purificação desse elemento tem ganhado considerável importância nos últimos anos.

HUBICKI e OLSZAK^[101] estudaram as possibilidades da remoção seletiva dos nitrato-complexos de Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb no sistema resina Wolfatit SBW x 45 DVB – 90% v/v CH₃OH 10% v/v HNO₃ 7 Mol L⁻¹.

Baseado nos coeficientes de partição determinados nesse trabalho^[101] foi possível estabelecer a seguinte série de afinidades para os nitrato-complexos de terras raras trivalentes:

Pr>Nd>Sm>Ce>La>Eu>Gd>Tb>Y>Dy>Ho>Er>Tm>Yb

Segundo os autores^[101] essas diferenças de afinidades são provavelmente causadas por uma diferença estrutural (grau de solvatação) dos nitratos –complexos dos elementos das terras raras.

O uso de sistemas como $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$ - solvente orgânico polar tem dado novas possibilidades de purificação de macroquantidades de ítrio por troca iônica^[101, 106] .

HUBICKA e HUBICKI^[107] também estudaram a separação de terras raras em trocadores aniônicos, com os agentes complexantes orgânicos como o EDTA e IMDA, em sistemas de macro e microcomponentes. Os pesquisadores constataram que o método com EDTA é eficiente na separação e purificação de ítrio do neodímio e térbio, lantânio do neodímio, érbio do disprósio, e gadolínio do európio. Com IMDA o método apresentou-se eficiente na purificação do ítrio em mistura de terras raras pesadas especialmente do itérbio, e neodímio do ítrio.

Os resultados confirmaram a hipótese de que a estrutura do complexo terras raras-EDTA é decisiva na separação em trocadores aniônicos. Já no caso dos complexos de terras raras - IMDA a diferença nas constantes de estabilidade do complexo é que possibilita a separação dos elementos das terras raras nos referidos trocadores^[107] .

Os complexos de terras raras - EDTA apresentam uma extraordinária seqüência de afinidade com os trocadores aniônicos. HUBICKA^[108] constatou em seus experimentos que o trocador aniônico fraco Amberlite IRA 68 é mais eficiente na separação e purificação de Y(III) em mistura com Nd(III) em comparação com os trocadores aniônicos fortes Amberlite IRA 458 e Amberlite 958.

Um dos maiores problemas na separação dos elementos das terras raras é a purificação do Y(III) em mistura com os lantanídeos pesados.

Com EDTA o Y(III) é eluído entre Dy(III) e Tb(III), próximo do Nd(III) com DTPA, próximo do Pr(III) com HEDTA, com citrato à 10-20^oC o Y(III) é eluído próximo do Eu(III) e próximo do Dy(III) e Ho(III) entre 87-100^oC. Com lactato próximo do Ho(III) e Dy(III), próximo do Dy(III) e Ho(III) com tiocianato e entre Sm(III) e Nd(III) com acetato de amônio em sistemas de cromatografia de troca catiônica^[109].

HUBICKA e DROBEK^[50] estudaram um método de purificação de Y(III) em mistura com Dy(III), Ho(III) e Er(III) os quais são as mais frequentes impurezas e de difícil remoção por outros métodos. Como agentes complexantes orgânicos foram estudados o IMDA e o HEDTA em macro e micro sistemas. Os pesquisadores constataram que os trocadores aniônicos Dowex 1 X 8 e Dowex 2 X 8 na forma acetato são os mais eficientes para purificação do Y(III) na citada mistura.

A série de afinidade dos complexos terras raras (III) - IMDA em trocadores aniônicos determinada pelos autores sugere a possível separação de Y(III) de Dy(III), Ho(III) e Er(III) em micro e macro sistemas^[50].

YAJIMA *et al.*^[110] descreveram um método de separação e purificação de macroquantidades de ítrio, a partir de um concentrado bruto de terras raras. Nestes ensaios os pesquisadores utilizaram EDTA como eluente. Os ensaios foram realizados em escala semi-piloto com 3,5 kg de mistura de óxidos de terras raras como material de partida. Neste trabalho os autores obtiveram ítrio com pureza de 99,9% e com rendimento maior que 95%.

Na década de 60, BRILL *et al.*^[111], também estudaram a separação e purificação de macroquantidades de ítrio a partir da monazita brasileira. Os autores desenvolveram um sistema por troca iônica utilizando como íon retentor o Cu(II) e agente complexante EDTA. Nestas condições os pesquisadores separam Y₂O₃ com pureza de 98%.

A técnica de cromatografia de troca iônica para separação dos elementos das terras raras vem sendo empregada há muitos anos. Porém, não foram encontrados muitos trabalhos que descrevessem a separação de macroquantidades de ítrio e de lantânio dos elementos das terras raras por troca iônica. Este é um dos objetivos desta tese.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Como matérias-primas foram usados um “carbonato de ítrio” que contém alto teor em ítrio e baixo teor em lantânio e o LCC que contém alto teor em lantânio e baixo teor em ítrio e também um “óxido de terras ítricas”.

O carbonato de ítrio e o LCC foram produzidos pela NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda a partir do processamento químico da monazita brasileira. O “óxido de terras ítricas” é proveniente do processo de obtenção de lantânio puro proposto nesta tese e obtido durante a execução do trabalho experimental.

Na Tabela 12 é apresentada a composição do “carbonato de ítrio”, do LCC e do “óxido de terras ítricas”.

Tabela 12 : Análise típica do “carbonato de ítrio” , LCC e do “óxido de terras ítricas”

Técnica analítica: Fluorescência de raios-X

Constituinte	Carbonato de ítrio (%)	LCC (%)	Óxido de Terras Ítricas (%)
Y ₂ O ₃	76,7	2,4	56,5
Dy ₂ O ₃	9,3	0,6	0,42
Er ₂ O ₃	3,2	<0,1	-
Yb ₂ O ₃	2,3	-	-
Lu ₂ O ₃	1,6	-	-
Ho ₂ O ₃	1,4	-	-
Tb ₄ O ₇	1,0	-	2,5
Gd ₂ O ₃	0,7	2,7	14,4
CeO ₂	0,4	2,5	-
Eu ₂ O ₃	-	-	0,59
Tm ₂ O ₃	0,3	-	-
Nd ₂ O ₃	0,2	33,2	-
La ₂ O ₃	0,2	40,3	-
ThO ₂	0,2	-	-
Sm ₂ O ₃	0,1	4,1	25,1
Pr ₆ O ₁₁	0,1	7,5	-
NiO	0,9	-	-
CaO	0,7	4,4	-
Fe ₂ O ₃	0,2	-	-
Na ₂ O	0,1	-	-
SiO ₂	-	0,14	-

- não detectado

• Reagentes e Padrões

- Ácido Clorídrico PA (MERCK)
- Ácido Oxálico PA (CAAL)
- Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA) (SYNTH)
- Uréia PA (MERCK)
- Hidróxido de amônio PA (CAAL)
- Peróxido de hidrogênio 30% PA (MERCK)
- Sal de amônio do EDTA: Preparou-se uma solução estoque de concentração 300g L⁻¹ em EDTA, dissolvendo-se o ácido em hidróxido de amônio
- Óxido de Ítrio 99,99% (Johnson Matthey Chemical)
- Óxido de Disprósio 99,99% (Johnson Matthey Chemical)
- Óxido de Gadolínio 99,99% (Johnson Matthey Chemical)
- Óxido de Hólmio 99,99% (Johnson Matthey Chemical)
- Óxido de Tércbio 99,99% (Johnson Matthey Chemical)
- Resina catiônica S-100 Bayer, 50-100 mesh, usada na forma amônio

- Equipamentos

- Espectrômetro de Fluorescência de Raios – X por Dispersão de Comprimento de Onda, modelo RIX 3000, Rigaku, 1996.

As determinações das terras raras nas matérias-primas e nas frações foram realizadas aplicando-se o método de parâmetros fundamentais, com erro relativo em termos de coeficiente de variação percentual inferior a 10%^[111]. Na Tabela 13 apresentam-se os valores calculados para os limites de quantificação dos elementos das terras raras.

Tabela 13 – Valores calculados para os limites de quantificação de elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios - X ^[111]

Elemento	Limite de Quantificação (mg Kg ⁻¹)
Y	15
La	11
Ce	10
Pr	11
Nd	10
Sm	9
Gd	6
Tb	5
Dy	6
Yb	6

- Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Induzido - (ICP-OES).
 Marca: Jarrell-Ash, modelo: Atomcomp Series 800, 1980
 Limite de quantificação: 0,05 µg mL⁻¹ para os elementos Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu, Ho, Dy, Tb e Yb.

Para determinação das terras raras por ICP-OES foi utilizada a metodologia descrita no procedimento IPEN QI-016 ^[112].

- Espectrômetro de Massa de Setor Magnético de Dupla Focalização com Fonte de Plasma Induzido por Argônio – (HR ICP-MS), modelo: Element, Finnigan MAT Co, (Bremen – Germany).

Na Tabela 14 apresentam-se os limites de quantificação dos elementos das terras raras por espectrometria de massa com fonte de plasma induzido por argônio (HR ICP-MS)^[113].

Tabela 14: Valores dos limites de quantificação de elementos das terras raras por espectrometria massa com fonte de plasma induzido por argônio – ICP-MS^[113]

Elemento	Limite de Quantificação (pg mL ⁻¹)
Sc	5,97
Y	3,81
La	3,51
Ce	2,82
Pr	1,90
Nd	2,37
Sm	4,57
Eu	1,66
Gd	1,92
Tb	3,71
Dy	2,94
Ho	3,84
Er	1,99
Tm	2,34
Yb	2,85
Lu	5,41

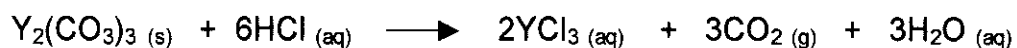
3.2 PROCEDIMENTO

3.2.1 – Dissolução Ácida do Carbonato de Ítrio

Trabalhou-se com uma partida industrial de carbonato de ítrio, como recebido, com 97,5% de óxidos totais de terras raras (Tabela12).

Para dissolução do carbonato de ítrio utilizou-se ácido clorídrico 7

Mol L⁻¹ obtendo-se uma solução de cloreto de ítrio conforme a equação de reação:



Inicialmente, adicionou-se o carbonato de ítrio sobre o ácido, sob agitação. Terminada a dissolução transferiu-se a suspensão ácida para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo para remover produtos insolúveis.

Obteve-se uma solução límpida, transparente e de coloração amarela contendo 30 g L⁻¹ em TR₂O₃.

3.2.2 Determinação dos pH's de Precipitação do Hidróxido de Lantânio, Hidróxido de Ítrio e Mistura Lantânio com Ítrio

Inicialmente, foram determinados os pH's de precipitação do hidróxido de lantânio, hidróxido de ítrio e mistura lantânio com ítrio por adição de hidróxido de amônio solução 5% v/v ao cloreto de lantânio 30 g L⁻¹ em La₂O₃ e cloreto de ítrio 30 g L⁻¹ em Y₂O₃ individuais e mistura de ambos elementos, à temperatura de 21°C.

Na Tabela 15 apresentam-se os pH's do início da precipitação do hidróxido de lantânio, hidróxido de ítrio e da mistura de hidróxidos de lantânio com ítrio nas proporções mássicas 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente.

Tabela 15 – pH's de precipitação do La, Y e mistura La/Y nas proporções 1:1, 2:1, 3:1 à temperatura de 21°C

Y	La	La/Y Proporção 1:1	La/Y Proporção 2:1	La/Y Proporção 3:1
6,75	8,18	6,92	6,97	7,03

O lantânio precipita em pH mais elevado do que o ítrio, fato que será explorado para a separação de ambos.

3.2.3 Separação de Ítrio das Terras Raras por Precipitação Fracionada com Uréia

Transferiu-se para um béquer o cloreto de ítrio obtido no item 3.2.1 e água desionizada em quantidade suficiente para preparar soluções com concentrações de 11,77 e 20,56 g L⁻¹ em TR₂O₃. Em seguida adicionou-se, sob agitação, hidróxido de amônio solução 10% até atingir pH 2-3.

Inicialmente, 1 litro de cloreto de ítrio com 20,56 g L⁻¹ em TR₂O₃ foi aquecido a 70^oC quando se adicionaram 19 gramas de uréia para precipitar os hidroxicarbonatos de Dy, Er, Yb, Lu, Ho, Tb, Gd, Tm, Sm, Pr, Nd e Ce. A quantidade de uréia utilizada equivale a 4 vezes a quantidade total das terras raras exceto o ítrio e lantânio.

Em seguida, aqueceu-se a suspensão a 90^oC mantendo-a constante durante 4 horas. Manteve-se o volume da suspensão constante por adição de água desionizada.

Submeteu-se depois a suspensão à filtração a vácuo, recolhendo-se o filtrado (F1) e precipitado (P1).

O filtrado (F1) foi submetido a uma nova precipitação homogênea fracionada conforme descrito anteriormente visando o enriquecimento do ítrio. A composição do filtrado (F2) e do precipitado (P2) são apresentadas nas tabelas 17 a 20 correspondentes aos experimentos de 1 a 4.

- **Enriquecimento do Ítrio no Filtrato (F1)**

Com o objetivo de enriquecer o ítrio no filtrado (F1) fez-se uma adição de cloreto de lantânio puro e em seguida nova precipitação fracionada com uréia, conforme descrito anteriormente.

Realizaram-se quatro experimentos usando-se a solução de cloreto de ítrio, com e sem adição de cloreto de lantânio puro.

- O experimento 1 foi realizado com solução de cloreto de ítrio de concentração $20,56 \text{ g L}^{-1}$ em TR_2O_3 sem adição de cloreto de lantânio puro.

- Os experimentos 2, 3 e 4 foram realizados com soluções de cloreto de ítrio e adição de cloreto de lantânio puro obtendo-se soluções com concentrações finais de $11,77 \text{ g L}^{-1}$, $20,56 \text{ g L}^{-1}$ e $20,56 \text{ g L}^{-1}$ em TR_2O_3 e $13,23 \text{ g L}^{-1}$, $15,33 \text{ g L}^{-1}$ e $30,57 \text{ g L}^{-1}$ em La_2O_3 , correspondentes aos experimentos 2, 3 e 4, respectivamente.

Para cada experimento fizeram-se duas precipitações homogêneas, isto é, o primeiro filtrado de cada experimento foi submetido a nova precipitação com uréia.

Na Tabela 16 apresentam-se os pH's dos filtrados após a precipitação homogênea fracionada da primeira e segunda fração.

Tabela 16 – pH's dos 1^{os} e 2^{os} filtrados da precipitação homogênea fracionada das TR (cloreto de ítrio)

Exp. N ^o	Filtrado	
	1 ^o Filtrado (F1) pH	2 ^o Filtrado (F2) pH
1	6,1	6,1
2	6,0	6,1
3	6,2	6,0
4	6,0	6,0

Os filtrados (F2) da segunda fração dos experimentos 1, 2, 3 e 4 foram ajustados em pH 1 com ácido clorídrico e tratados com ácido oxálico solução 100 g L⁻¹. Nestas condições, as terras raras foram precipitadas sob a forma de oxalato e posteriormente calcinados a óxidos.

3.2.3.1 – Resultados e Discussão Sobre a Separação de Ítrio das Terras Raras por Precipitação Fracionada com Uréia

Nas Tabelas 17 a 20 apresentam-se a composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1), precipitado (P2) referentes aos experimentos 1 a 4.

Tabela 17 - Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1) e precipitado (P2)
Experimento 1 (sem LaCl₃)
Técnica analítica: Fluorescência de raios -X

Constituinte	Solução Inicial (%)	Filtrado (F2) (%)	Precipitado (P1) (%)	Precipitado (P2) (%)
Y ₂ O ₃	76,7	86,2 ± 1,0	61,6 ± 0,95	69,3 ± 0,46
La ₂ O ₃	0,2	0,3 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,24 ± 0,02
Dy ₂ O ₃	9,3	6,2 ± 0,80	16,1 ± 0,60	14,0 ± 0,60
Er ₂ O ₃	3,2	2,1 ± 0,20	5,82 ± 0,40	4,39 ± 0,40
Yb ₂ O ₃	2,3	1,4 ± 0,30	4,89 ± 0,63	3,69 ± 0,26
Lu ₂ O ₃	1,6	0,7 ± 0,01	2,27 ± 0,28	1,78 ± 0,16
Ho ₂ O ₃	1,4	0,5 ± 0,10	2,16 ± 0,14	1,78 ± 0,16
Tb ₄ O ₇	1,0	0,7 ± 0,10	1,66 ± 0,20	1,53 ± 0,12
Gd ₂ O ₃	0,7	0,6 ± 0,10	0,87 ± 0,10	0,95 ± 0,10
Tm ₂ O ₃	0,3	0,1 ± 0,01	0,44 ± 0,05	0,35 ± 0,05
CeO ₂	0,4	0,4 ± 0,01	0,44 ± 0,05	0,56 ± 0,08
Nd ₂ O ₃	0,2	0,1 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,23 ± 0,04
Pr ₆ O ₁₁	0,1	0,1 ± 0,02	0,15 ± 0,02	-
Sm ₂ O ₃	0,1	-	0,24 ± 0,02	0,25 ± 0,03

- não detectado

A partir dos resultados apresentados na Tabela 17 vê-se claramente o enriquecimento do ítrio de 76,7% para 86,2% pela precipitação homogênea com uréia na ausência de lantânio (exp. 1).

Tabela 18 - Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1) e precipitado (P2)
 Experimento 2 - (com LaCl_3 $13,23 \text{ g L}^{-1}$ em La_2O_3)
 Técnica analítica: Fluorescência de raios -X

Constituinte	Solução Inicial (%)	Filtrado (F2) (%)	Precipitado (P1) (%)	Precipitado (P2) (%)
Y_2O_3	36,12	$36,5 \pm 0,4$	$44,8 \pm 0,45$	$43,7 \pm 0,30$
La_2O_3	53,0	$53,8 \pm 0,35$	$29,0 \pm 1,04$	$38,1 \pm 0,45$
Dy_2O_3	4,36	$2,18 \pm 0,16$	$11,3 \pm 0,36$	$8,24 \pm 0,22$
Er_2O_3	1,52	$0,71 \pm 0,05$	$3,87 \pm 0,40$	$2,66 \pm 0,19$
Yb_2O_3	1,08	$0,53 \pm 0,07$	$1,54 \pm 0,09$	$1,02 \pm 0,09$
Lu_2O_3	0,76	$0,27 \pm 0,03$	$1,64 \pm 0,11$	$1,07 \pm 0,06$
Ho_2O_3	0,64	$0,11 \pm 0,03$	$1,40 \pm 0,13$	$0,80 \pm 0,09$
Tb_4O_7	0,48	$0,27 \pm 0,02$	$1,19 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,04$
Gd_2O_3	0,32	$1,16 \pm 0,12$	$1,21 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,07$
Tm_2O_3	0,12	-	$0,33 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,02$
CeO_2	0,20	$0,21 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,02$
Nd_2O_3	0,08	-	$0,11 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$
Pr_6O_{11}	0,04	-	-	-
Sm_2O_3	0,04	-	$0,19 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$

- não detectado

Tabela 19 - Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1) e precipitado (P2)
 Experimento 3 (com LaCl_3 $15,33 \text{ g L}^{-1}$ em La_2O_3)
 Técnica analítica: Fluorescência de raios -X

Constituinte	Solução Inicial (%)	Filtrado (F2) (%)	Precipitado (P1) (%)	Precipitado (P2) (%)
Y_2O_3	43,91	$35,2 \pm 0,40$	$39,0 \pm 0,40$	$36,90 \pm 0,45$
La_2O_3	42,82	$40,4 \pm 0,42$	$12,9 \pm 0,50$	$26,10 \pm 0,30$
Dy_2O_3	5,32	$3,2 \pm 0,30$	$11,7 \pm 0,31$	$9,30 \pm 0,40$
Er_2O_3	1,84	$0,87 \pm 0,07$	$3,9 \pm 0,25$	$2,80 \pm 0,25$
Yb_2O_3	1,34	-	$1,7 \pm 0,10$	-
Lu_2O_3	0,89	$0,51 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,18$	$1,80 \pm 0,05$
Ho_2O_3	0,81	-	$1,5 \pm 0,09$	-
Tb_4O_7	0,56	$0,46 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,08$
Gd_2O_3	0,39	-	$0,75 \pm 0,05$	$3,30 \pm 0,23$
Tm_2O_3	0,25	-	$0,01 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,04$
CeO_2	0,19	-	-	-
Nd_2O_3	0,11	-	-	-
Pr_6O_{11}	0,05	-	-	-
Sm_2O_3	0,05	-	-	-

- não detectado

Tabela 20 - Composição dos óxidos de terras raras provenientes da solução inicial, filtrado (F2), precipitado (P1) e precipitado (P2)
 Experimento 4 (com LaCl_3 $30,57 \text{ g L}^{-1}$ em La_2O_3)
 Técnica analítica: Fluorescência de raios -X

Constituinte	Solução Inicial (%)	Filtrado (F2) (%)	Precipitado (P1) (%)	Precipitado (P2) (%)
Y_2O_3	30,82	$29,9 \pm 0,67$	$34,9 \pm 0,70$	$35,0 \pm 0,41$
La_2O_3	59,87	$55,9 \pm 0,60$	$28,0 \pm 0,43$	$36,1 \pm 0,51$
Dy_2O_3	3,73	$2,80 \pm 0,10$	$10,9 \pm 0,50$	$9,8 \pm 0,36$
Er_2O_3	1,29	$0,98 \pm 0,06$	$3,5 \pm 0,26$	$3,5 \pm 0,34$
Yb_2O_3	0,94	-	$1,6 \pm 0,12$	$1,4 \pm 0,23$
Lu_2O_3	0,62	$0,51 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,18$	$1,9 \pm 0,09$
Ho_2O_3	0,57	$0,62 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,12$	$1,8 \pm 0,12$
Tb_4O_7	0,39	$0,42 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,07$	$0,96 \pm 0,02$
Gd_2O_3	0,27	$1,2 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,11$	$0,99 \pm 0,06$
Tm_2O_3	0,06	-	$0,47 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$
CeO_2	0,14	$0,17 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
Nd_2O_3	0,08	-	$0,14 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
Pr_6O_{11}	0,04	-	-	-
Sm_2O_3	0,04	-	-	-

- não detectado

Conforme os resultados de análises dos experimentos 2 a 4 (Tabelas 18 a 20), pode-se observar uma redução nos teores de Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tb_4O_7 em relação à solução inicial. Essa redução foi mais acentuada no experimento 2 (Tabela 18), quando a precipitação fracionada foi realizada com cloreto de ítrio com concentração de $11,77 \text{ g L}^{-1}$ em TR_2O_3 em mistura com cloreto de lantânio com concentração de $13,23 \text{ g L}^{-1}$ em La_2O_3 . Portanto pode-se concluir que nessas condições a separação do Y é melhor, pois ele é separado com menor arraste de terras raras pesadas, principalmente em relação ao disprósio, que se constitui no maior problema na etapa de purificação do ítrio.

Na Tabela 21 estão as massas dos óxidos de terras raras originados nos experimentos 1 a 4.

Tabela 21: Separação de ítrio das terras raras por precipitação fracionada com uréia
Massas dos óxidos de terras raras

Experimento	Solução Inicial		Filtrado (F2)	Precipitado (P1)	Precipitado (P2)
	TR ₂ O ₃ (g)	La ₂ O ₃ (g)	TR ₂ O ₃ (g)	TR ₂ O ₃ (g)	TR ₂ O ₃ (g)
1	20,56	-	12,13	3,17	3,95
2	11,77	13,23	16,89	2,56	4,20
3	20,56	15,33	28,26	2,34	4,69
4	20,56	30,57	44,89	1,16	2,29

- sem adição de lantânio

3.2.4 Lixiviação do LCC com Carbonato de Amônio

A separação do ítrio dos demais elementos das terras raras, inclusive do lantânio, também foi feita por lixiviação do LCC com carbonato de amônio. Este processo explora a seletiva solubilização do ítrio com carbonato de amônio, enquanto que o lantânio e as outras terras raras são parcialmente solúveis ou insolúveis.

O LCC sólido foi tratado com solução de carbonato de amônio com diferentes concentrações à temperatura ambiente. Terminada a lixiviação submeteu-se a suspensão à filtração a vácuo.

Nos ensaios de lixiviação trabalhou-se com uma partida industrial de LCC, como recebido, com 93,4% de óxidos totais de terras raras (Tabela12).

Nesta parte do trabalho foram realizados experimentos visando:

- 1 - Determinar a solubilidade dos carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb puros em função da concentração do carbonato de amônio
- 2 – Determinar a solubilidade do LCC em carbonato de amônio em função da concentração do carbonato de amônio

3.2.4.1 Solubilidade dos Carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb Puros em Função da Concentração do Carbonato de Amônio

Visando determinar a influência da concentração de carbonato de amônio na solubilidade dos carbonatos de ítrio, disprósio, hólmio, gadolínio e térbio puros foram realizados ensaios preliminares com soluções de carbonato de amônio 50, 100, 200, 300 e 400 g L⁻¹.

A solubilidade dos carbonatos de terras raras diminui com o aumento da temperatura, portanto os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (20–25°C).

Usou-se para estes experimentos as soluções de cloretos de ítrio, disprósio, hólmio, gadolínio e térbio puros preparados conforme descrito a seguir:

- **Preparação das soluções de cloreto de ítrio, disprósio, hólmio, gadolínio e térbio puros**

Inicialmente, foram dissolvidos 2,5 gramas de óxido de ítrio (99,99% de pureza) em 30 mL de HCl 7 Mol L⁻¹. A seguir a solução foi evaporada até secura. A massa de cristais de cloreto de ítrio foi tratada com 250 mL de água desionizada, obtendo-se uma solução límpida, incolor, com 10,0 g L⁻¹ em Y₂O₃.

Para preparar as soluções de cloreto de disprósio, hólmio, gadolínio e térbio foi seguido o mesmo procedimento descrito acima. As soluções límpidas tinham 10 g L⁻¹ cada.

- **Solubilização dos carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb puros em função da concentração do carbonato de amônio**

Inicialmente foram transferidos para um béquer 25 mL de carbonato de amônio com concentração de 50 g L⁻¹.

Em seguida, com o auxílio de uma bureta foi adicionado sob agitação o cloreto de ítrio puro. Ao aparecer a primeira turvação, que indica a precipitação do carbonato, interrompeu-se a adição da solução de cloreto de ítrio puro.

Repetiu-se o procedimento para as soluções de carbonato de amônio de concentrações 100, 200, 300 e 400 g L⁻¹.

Para as soluções de cloretos de disprósio, gadolínio, hólmio e térbio puros foi seguido o mesmo procedimento.

- **Resultados da solubilização dos carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb puros em função da concentração do carbonato de amônio**

Na Tabela 22 apresentam-se os resultados da solubilidade dos carbonatos de ítrio, disprósio, gadolínio, hólmio e térbio puros em função da concentração do carbonato de amônio.

Tabela 22: Solubilidade dos carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb em função da concentração do carbonato de amônio, a 20°C

Carbonato de Amônio (g L ⁻¹)	Solubilidade do carbonato de terras raras (gTR ₂ O ₃ /L)				
	Gd	Tb	Y	Dy	Ho
50	0,64	0,49	1,05	0,94	0,89
100	1,27	1,36	2,35	1,95	2,47
200	3,10	2,65	4,52	4,44	4,75
300	4,76	4,27	5,55	5,45	5,74
400	4,84	4,41	5,96	5,98	6,14

Material de partida: "cloreto de terras raras pesadas"

Na Figura 5 é apresentada a solubilidade dos carbonatos de Gd, Tb, Y, Dy e Ho em função da concentração do carbonato de amônio.

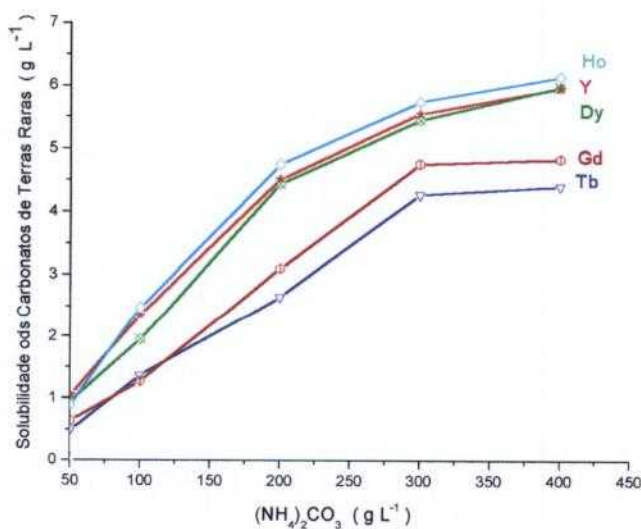


Figura 5 – Solubilidade dos carbonatos de Ho, Y, Dy, Gd, Tb em função da concentração do carbonato de amônio

A partir dos resultados apresentados na Tabela 22 pode-se observar que o Y, Dy e Ho apresentam solubilidade em carbonato de amônio ligeiramente mais alta do que o Gd e Tb.

3.2.4.2 Determinação da Solubilidade do LCC em Função da Concentração do Carbonato de Amônio

Nestes ensaios o LCC sólido foi tratado com solução de carbonato de amônio com concentrações de 50 g L^{-1} , 100 g L^{-1} e 200 g L^{-1} à temperatura ambiente.

Foram realizados experimentos com tempo de lixiviação de 30, 60 e 120 minutos para cada concentração de carbonato de amônio. O ítrio e as outras terras raras contidos no filtrado, após acidificado com HCl, foram recuperados na forma de oxalatos e calcinados a óxido.

Inicialmente, 6 gramas de LCC foram adicionados a 100mL de carbonato de amônio 50 g L^{-1} , sob agitação. Após a adição a suspensão permaneceu sob agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente.

Terminada a lixiviação, a mistura foi transferida para um funil de büchner e filtrada sob vácuo. O filtrado rico em ítrio teve seu pH ajustado para 2–3 com HCl.

A seguir, o filtrado foi tratado com ácido oxálico 100 g L^{-1} . O ítrio foi precipitado sob a forma de oxalato e calcinado a óxido.

Foi seguido o mesmo procedimento para as soluções de carbonato de amônio, 100 e 200 g L^{-1} .

- **Resultados da Solubilidade do LCC em Função da Concentração do Carbonato de Amônio**

Na Tabela 23 apresentam-se as condições experimentais e as massas dos óxidos de terras raras obtidos na série de experimentos de A a I.

Tabela 23 - Condições experimentais de lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50 g L^{-1} , 100 g L^{-1} e 200 g L^{-1} e as massas dos óxidos de terras raras referentes aos experimentos de A a I

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ g L^{-1}	Experimento Nº	Tempo de lixiviação minutos	TR_2O_3 mg	% de Solubilização do LCC
50	A	30	14,8	0,32
	B	60	22,4	0,48
	C	120	24,9	0,54
100	D	30	44,6	0,96
	E	60	48,1	1,04
	F	120	49,7	1,07
200	G	30	78,7	1,70
	H	60	81,9	1,77
	I	120	76,5	1,65

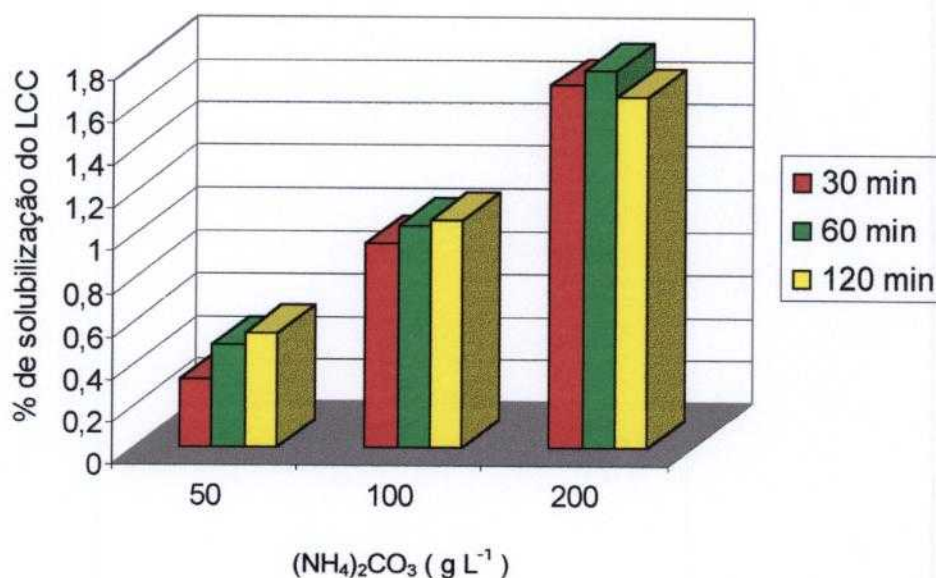


Figura 6 : Porcentagem de solubilização do LCC em função da concentração do carbonato de amônio
Tempo de lixiviação: 30, 60 e 120 minutos

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 23 pode-se observar cerca de 1,71% de solubilização do LCC nos experimentos G, H e I, quando as lixiviações foram realizadas com carbonato de amônio 200 g L^{-1} em 30, 60 e 120 minutos, respectivamente. Observa-se também aproximadamente 1,02% de solubilização do LCC nos experimentos D, E e F, cujas lixiviações foram realizadas com carbonato de amônio 100 g L^{-1} em 30, 60 e 120 minutos, respectivamente. Portanto pode-se concluir que 30 minutos é tempo suficiente para a lixiviação do LCC com carbonato de amônio 100 g L^{-1} e 200 g L^{-1} . Já as lixiviações do LCC com carbonato de amônio 50 g L^{-1} apresentaram-se mais eficientes em 60 minutos conforme as porcentagens de solubilização do LCC obtidas nos experimentos A, B e C (Tabela 23).

Na Tabela 24 apresentam-se a composição dos óxidos de terras raras na série de experimentos de A a I, obtidos por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50 , 100 e 200 g L^{-1} .

Tabela 24: Separação de ítrio das terras raras por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50, 100 e 200 g L⁻¹ - Composição dos óxidos de terras raras
Técnica Analítica: ICP-OES

TR ₂ O ₃ %	Experimento								
	(NH ₄) ₂ CO ₃								
	50 g L ⁻¹			100 g L ⁻¹			200 g L ⁻¹		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Y ₂ O ₃	59,31±0,70	60,09±0,30	60,15±0,30	61,14±0,90	62,96±0,90	62,30±1,0	62,29±0,80	61,09±0,50	61,76±0,50
Gd ₂ O ₃	4,70±0,20	4,53±0,10	4,60±0,10	6,70±0,20	7,04±0,10	7,14±0,10	6,84±0,10	6,76±0,30	6,82±0,30
Ho ₂ O ₃	0,77±0,02	0,72±0,01	0,73±0,01	0,71±0,01	0,74±0,01	0,74±0,01	0,51±0,01	0,50±0,01	0,50±0,01
Tb ₄ O ₇	0,76±0,01	0,67±0,01	0,71±0,01	0,83±0,01	0,87±0,01	0,83±0,01	0,70±0,01	0,71±0,01	0,74±0,01
Dy ₂ O ₃	4,77±0,10	4,63±0,10	4,52±0,10	5,04±0,10	5,24±0,30	5,20±0,10	3,87±0,10	3,78±0,10	3,69±0,10
La ₂ O ₃	0,83±0,01	0,95±0,01	0,87±0,01	2,70±0,10	2,81±0,10	3,12±0,10	10,33±0,11	10,39±0,09	10,38±0,09
Eu ₂ O ₃	0,06±0,01	0,05±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01	0,07±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01	0,07±0,01
Nd ₂ O ₃	0,96±0,01	1,18±0,01	1,23±0,01	2,19±0,10	2,9±0,10	2,83±0,10	3,71±0,10	3,74±0,10	3,81±0,10
Sm ₂ O ₃	0,12±0,01	0,42±0,01	0,39±0,01	0,69±0,01	0,79±0,01	0,77±0,01	0,95±0,01	1,0±0,01	0,99±0,01
Yb ₂ O ₃	0,45±0,01	0,38±0,01	0,47±0,01	0,31±0,01	0,31±0,01	0,35±0,01	0,21±0,01	0,21±0,01	0,23±0,01

Na Figura 7 é apresentada a composição dos óxidos de terras raras na série de experimentos de A a I, obtidos por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50, 100 e 200 g L⁻¹.

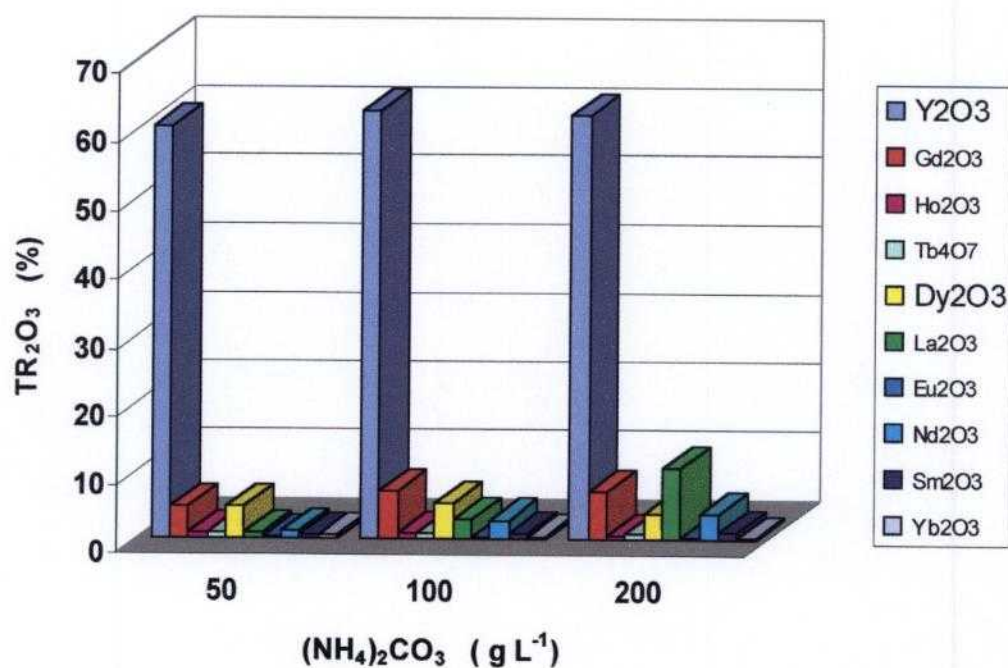


Figura 7: Composição dos óxidos de terras raras obtidos por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 50, 100 e 200 g L⁻¹.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 24 pode-se observar que não houve um aumento significativo na porcentagem de Y₂O₃

lixiviada do LCC com o aumento da concentração do carbonato de amônio. Já para o Gd_2O_3 , La_2O_3 e Nd_2O_3 observa-se um aumento de 4,6% para 6,8%; de 0,9% para 10,4% e de 1,1% para 3,7%, com o aumento da concentração do carbonato de amônio de 50 g L^{-1} para 200 g L^{-1} , respectivamente.

3.2.5 Efeito da Adição de Peróxido de Hidrogênio aos Complexos de Carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb Puros

Preparou-se solução de complexo de carbonato de ítrio, por adição do cloreto de ítrio puro ao carbonato de amônio 200 g L^{-1} conforme descrito no item 3.2.4.1.

Após filtração do complexo de carbonato de ítrio para separar algum resíduo, adicionou-se peróxido de hidrogênio em excesso, sob agitação, à temperatura ambiente. Não foi observada a formação de precipitado.

Seguiu-se este mesmo procedimento para os complexos de carbonatos de disprósio, gadolínio, hólmio e térbio, preparados usando-se soluções puras das respectivas terras raras.

Os peroxicarbonatos de disprósio, gadolínio e hólmio precipitam imediatamente. O peroxicarbonato de térbio começa a precipitar somente após uma hora.

Os precipitados de peroxicarbonatos de disprósio, gadolínio e hólmio foram separados por filtração. A detecção das terras raras no filtrado foi feita por reação com ácido oxálico. Na presença de terras raras em meio ligeiramente ácido ocorre a formação de precipitado.

Os filtrados dos peroxicarbonatos de Dy, Gd e Ho após tratamento com ácido oxálico apresentaram-se levemente turvos garantindo que a sua precipitação foi praticamente quantitativa.

O peróxicarbonato de térbio foi filtrado após 24 horas. O filtrado foi acidulado com HCl e tratado com ácido oxálico quando foi observada a formação de precipitado branco. Este resultado indica que a precipitação do peroxicarbonato de térbio não foi quantitativa.

3.2.5.1 Resultados dos Ensaios de Adição de Peróxido de Hidrogênio aos Complexos de Carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb

Nos ensaios de adição de peróxido de hidrogênio aos complexos de carbonatos de Y, Dy, Gd, Ho e Tb verificou-se que os peroxicarbonatos de Dy, Gd e Ho precipitam imediata e quantitativamente. O peroxicarbonato de térbio começa a precipitar somente após uma hora e a precipitação não é quantitativa. O peroxicarbonato de ítrio não precipita. Essa diferença de comportamento dos complexos de carbonatos de Y, Dy, Ho, Gd e Tb em presença de peróxido de hidrogênio sugere que a síntese dos peroxicarbonatos é uma alternativa para separação destes elementos.

3.2.6 Separação de Y por Lixiviação do LCC com Carbonato de Amônio Seguida de Precipitação de Peroxicarbonatos

Nesta parte do trabalho experimental da tese a solução de complexos de carbonato de terras raras obtida por lixiviação do LCC foi tratada com excesso de peróxido de hidrogênio visando o enriquecimento do ítrio. Nestas condições os peroxicarbonatos de Ce, Pr, Nd, precipitam completamente e são separados do ítrio que não precipita.

Esta série de experimentos foi realizada com carbonato de amônio 200 g L^{-1} .

Inicialmente, 60 gramas de LCC foram adicionados a 500mL de carbonato de amônio 200 g L⁻¹ sob agitação. Após a adição a suspensão permaneceu sob agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente.

Terminada a lixiviação a mistura foi transferida para um funil de büchner e filtrada sob vácuo.

Em seguida, o filtrado contendo ítrio foi tratado com excesso de peróxido de hidrogênio 30 volumes. A suspensão foi mantida sob agitação durante 90 minutos à temperatura ambiente.

O precipitado do peroxicarbonato de terras raras foi separado por centrifugação. Obtido um precipitado de coloração amarela que após secagem em estufa foi calcinado a óxido.

O filtrado do peroxicarbonato, rico em ítrio, teve seu pH ajustado para 2 –3 com HCl . O ítrio foi precipitado com ácido oxálico e calcinado à temperatura de 900°C.

Foram feitos experimentos tratando-se a lixívia (filtrado) do carbonato LCC com ácido oxálico, após sua acidificação com HCl. Também foram feitos experimentos com esta mesma lixívia tratando-a primeiro com H₂O₂ para precipitação dos peroxicarbonatos. No filtrado destas fez-se a precipitação com ácido oxálico.

- Experimento LX1: realizado sem o tratamento do filtrado com peróxido de hidrogênio 30 volumes
- Experimento LX2: realizado com o tratamento do filtrado com peróxido de hidrogênio 30 volumes

3.2.6.1 Resultados e Discussão Sobre a Lixiviação do LCC com Carbonato de Amônio 200 g L⁻¹

A composição dos óxidos de terras raras obtidos por lixiviação do LCC com carbonato de amônio 200 g L⁻¹ com e sem tratamento do filtrado com peróxido de hidrogênio é apresentada na Tabela 25.

Tabela 25 – Composição dos óxidos de terras raras obtidos a partir da lixiviação do LCC com carbonato de amônio 200 g L⁻¹
 Exp. LX1 : Realizado sem o tratamento com peróxido de hidrogênio
 Exp. LX2 : Realizado com o tratamento com peróxido de hidrogênio
 Técnica Analítica : Fluorêscencia de raios -X

CONSTITUINTE	TR ₂ O ₃	
	Exp. LX1 (%)	Exp. LX2 (%)
Y ₂ O ₃	60,3 ± 0,40	81,0 ± 0,58
La ₂ O ₃	14,9 ± 0,56	3,0 ± 0,36
Gd ₂ O ₃	8,3 ± 0,25	6,9 ± 0,35
Nd ₂ O ₃	6,0 ± 0,25	n.d.
Dy ₂ O ₃	4,3 ± 0,45	4,3 ± 0,25
Sm ₂ O ₃	1,4 ± 0,20	0,63 ± 0,04
Ho ₂ O ₃	0,79 ± 0,07	0,98 ± 0,06
Tb ₄ O ₇	0,74 ± 0,03	0,76 ± 0,06
CeO ₂	0,40 ± 0,05	n.d.
Pr ₆ O ₁₁	1,1 ± 0,12	n.d.

n.d. = não detectado

Conforme os resultados apresentados na Tabela 25 pode-se observar um enriquecimento do ítrio de 60,3% para 81% por precipitação dos peroxicarbonatos. O Ce, Pr e Nd foram precipitados totalmente sob a forma de peroxicarbonato. Também se pode observar uma redução substancial no teor de La.

Na Tabela 26 apresenta-se a composição do peróxido de terras raras obtido no experimento LX2.

Tabela 26 – Composição do peróxido de terras raras obtido no experimento LX2

Técnica analítica: Fluorescência de raios -X

CONSTITUINTE (%)	Peróxido de TR
Y ₂ O ₃	15,2 ± 0,50
La ₂ O ₃	52,6 ± 0,45
Gd ₂ O ₃	8,3 ± 0,25
Nd ₂ O ₃	11,7 ± 0,25
Dy ₂ O ₃	1,7 ± 0,40
Sm ₂ O ₃	1,8 ± 0,12
Ho ₂ O ₃	n.d.
Tb ₄ O ₇	0,56 ± 0,07
CeO ₂	1,5 ± 0,04

Na Tabela 27 apresentam-se as massas dos óxidos e peróxido de terras raras originados nos experimentos LX1 e LX2.

Tabela 27: Lixiviação do LCC com carbonato de amônio 200 g L⁻¹
Massas dos óxidos e peróxidos de terras raras obtidos da lixívia

EXPERIMENTO LX1 Sem tratamento com H ₂ O ₂	EXPERIMENTO LX2 Com tratamento com H ₂ O ₂	
TR ₂ O ₃ (g) 0,75	TR ₂ O ₃ (g) 0,46	Peróxido de TR (g) 0,29

3.2.7 Separação de La e Y de Outras Terras Raras por Tecnologia de Troca Iônica

O propósito desta parte do trabalho experimental da tese foi estudar o comportamento de macroquantidades tanto de ítrio como de lantânio no sistema resina catiônica forte – EDTA na ausência de íon retentor. A finalidade é a obtenção de ítrio e lantânio de alta pureza, separados de mistura com as demais terras raras.

O sistema cromatográfico de troca iônica que foi estudado para a

separação de lantânio e de ítrio dos demais elementos das terras raras é composto por um trocador catiônico, que após condicionado adequadamente é capaz de reter os elementos das terras raras sob a forma de cations.

Os trocadores catiônicos usados nos experimentos são resinas do tipo forte, S – 100, procedência BAYER, granulometria de 50 – 100 mesh.

Após o condicionamento das resinas com NH_4OH 1 Mol L^{-1} e lavagem com água é iniciada a percolação da solução de carga no sistema cromatográfico. Os elementos das terras raras ficam retidos no trocador catiônico.

Posteriormente, lantânio e ítrio são eluídos do sistema cromatográfico separadamente por gradiente de concentração e pH.

O controle analítico das frações de terras raras foi realizado por meio de técnicas de gravimetria, fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido por argônio (ICP-OES) e espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS).

Na Figura 8 apresenta-se o esquema da instalação de purificação por cromatografia de troca iônica na qual será feita a obtenção de lantânio e ítrio puros.

Foram realizados experimentos visando:

- Obter óxido de lantânio puro usando-se o LCC
- Obter óxido de ítrio puro usando-se mistura de terras ítricas obtida pela dissolução de um “óxido de terras ítricas” em HCl

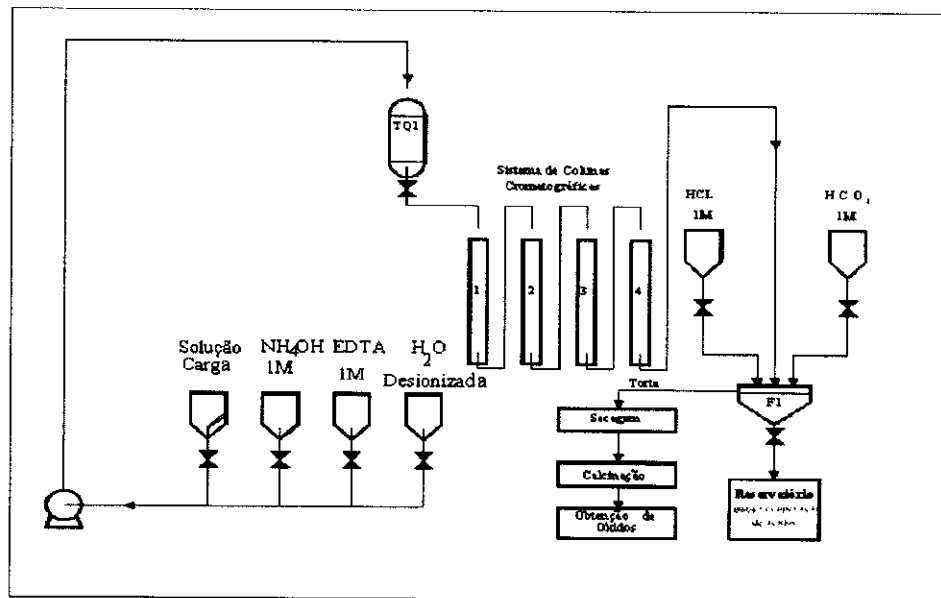


Figura 8: Esquema da Instalação de Purificação por Cromatografia de Troca Iônica Laboratório de Terras Raras

3.2.7.1 Obtenção de Óxido de Lantânio Puro

Visando separar lantânio dos demais elementos das terras raras por cromatografia de troca catiônica, foram realizados experimentos preliminares utilizando soluções de cloretos mistos de terras raras.

Os experimentos foram realizados com resina catiônica do tipo forte, usando-se o sistema composto de quatro colunas de acrílico em série, medindo cada uma 12 cm de diâmetro e 300 cm de comprimento, podendo acomodar 34 litros de resina úmida (Figura 8).

- **Preparação da Solução de Terras Raras como Carga do Sistema Cromatográfico**
- **Preparação da Solução Estoque**

Trabalhou-se com uma partida industrial de LCC, como recebido, com 93,4% de óxidos totais de terras raras (Tabela 12).

Para dissolução do LCC usou-se ácido clorídrico 7 Mol L⁻¹ obtendo-

se uma solução de cloretos mistos de terras raras conforme a equação de reação seguinte:



Inicialmente, adicionaram-se 5 kg de LCC lentamente à solução ácida, sob agitação. Terminada a dissolução, transferiu-se a suspensão para um funil de büchner e filtrou-se sob vácuo. Obteve-se uma solução com 30 g L⁻¹ em TR₂O₃. Esta foi rotulada como solução estoque.

Usando-se a solução estoque foram preparadas as demais soluções de trabalho. Transferiu-se para um béquer solução estoque e água desionizada em quantidade suficiente para preparar solução de cloretos mistos de terras raras com 10 g L⁻¹ em TR₂O₃.

- Separação de La das demais terras raras

Inicialmente, transferiu-se para a coluna a resina catiônica na forma hidrogênio e condicionou-se com NH₄OH 1Mol L⁻¹ até conversão total na forma amônio. Lavou-se a resina com água.

Posteriormente, carregou-se a resina com a solução de cloretos mistos de terras raras com 10 g L⁻¹ com vazão de 10 -12 mL min⁻¹. Terminada a saturação da resina, iniciou-se a sua lavagem com água desionizada, com a finalidade de remover o excesso das terras raras intersticiais.

Fez-se a eluição das terras raras por complexação com solução do sal de amônio do EDTA 0,01 Mol L⁻¹ pH=4, recolhendo-se o eluído em 12 frações.

Detectou-se o ponto final da eluição pela conhecida reação com ácido oxálico. Inicialmente, acidifica-se o eluído com HCl até pH=1 rompendo-se o complexo EDTA-terras raras e cristalizando-se o ácido livre. Separa-se o EDTA por filtração. A seguir, trata-se o filtrado com solução de ácido oxálico 100 g L⁻¹.

Na presença dos elementos das terras raras ocorre a formação do precipitado de oxalato de terras raras.

Os elementos das terras raras eluídos do sistema cromatográfico foram precipitados na forma de oxalatos e calcinados a óxido.

Para o acompanhamento da distribuição das terras raras nos vários precipitados, incluindo-se o concentrado puro de óxido de lantânio, fez-se extenso uso das técnicas de fluorescência de raios – X e ICP-MS usando-se métodos já padronizados no IPEN.

O óxido de lantânio de elevada pureza aqui produzido foi analisado por ICP-MS e comparado com padrões internacionais como “Johnson Matthey”, há muito conhecido no mercado, comprovando por ICP-MS que são similares.

- **Resultados da Obtenção de La Puro**

Na Tabela 28 apresenta-se o controle de impurezas realizado por ICP-MS, na fração 12 da eluição do lantânio com solução de sal de amônio do EDTA 0,01M pH =4.

Tabela 28 – Impurezas de terras raras no concentrado de lantânio (fração12) eluído com solução de sal de amônio do EDTA pH=4
Técnica Análítica: ICP-MS

TR ³⁺	Teor (µg/g)	DPR*
Sc	47,01	2,60
Y	0,08	2,12
Ce	21,61	3,73
Pr	0,96	1,62
Nd	12,98	1,34
Sm	5,86	1,59
Eu	0,46	1,72
Gd	96,61	1,35
Tb	1,43	3,09
Dy	0,39	2,35
Ho	0,08	3,06
Er	0,43	3,14
Tm	0,05	2,81
Yb	6,48	1,39
Lu	0,06	1,98

*DPR = desvio padrão relativo (n=5)

Na Tabela 29 apresentam-se os valores do controle de impurezas realizado pelo mesmo método e técnica para o óxido de lantânio proveniente do padrão de referência Johnson Matthey Chemical (JMC).

Tabela 29- Impurezas de terras raras em $\mu\text{g/g}$ para o padrão de óxido de lantânio proveniente da Johnson Matthey Chemical (JMC) obtido por ICP-MS

TR ³⁺	Teor ($\mu\text{g/g}$)	DPR*
Sc	27,94	3,10
Y	0,01	2,15
Ce	20,63	3,11
Pr	0,89	4,15
Nd	5,37	2,35
Sm	5,06	3,49
Eu	0,09	4,10
Gd	108	2,28
Tb	0,01	3,55
Dy	15,01	2,69
Ho	6,17	3,32
Er	0,80	2,37
Tm	0,05	2,86
Yb	23,03	2,94
Lu	0,01	3,78

*DPR = desvio padrão relativo (n=5)

Produziram-se ainda, por troca iônica, concentrados de ítrio, samário, neodímio, praseodímio, cério e lantânio. Usando-se o LCC e tecnologia de troca iônica obteve-se $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$ com rendimento superior a 70%. Outros concentrados, obtidos pela mesma técnica, estão em fase de controle analítico e devem ser usados como insumo na preparação de novos padrões espectroquímicos.

Na Tabela 30 apresentam-se a composição e a massa das frações 1 a 7 correspondentes aos concentrados de terras ítricas

**Tabela 30: Composição das frações 1 a 7 - concentrado de terras ítricas
Técnica Analítica: Fluorescência de raios - X**

Fração	Massa (g)	Constituinte (%)							
		Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
1	58,16	62,4±0,40	26,1±0,61	3,5±0,25	0,5±0,01	-	-	-	-
2	38,86	64,7±0,45	27,6±0,35	-	3,5±0,20	-	4,0±0,25	-	-
3	38,90	55,1±0,20	23,1±0,30	-	17,6±0,30	0,4±0,02	3,5±0,25	-	-
4	43,98	49,3±0,42	9,0±0,25	-	20,1±0,30	0,8±0,03	3,0±0,15	17,3±0,47	-
5	43,89	56,5±0,78	0,42±0,04	-	14,4±0,30	0,59±0,04	2,5±0,25	25,1±0,46	-
6	57,36	48,1±0,70	-	-	16,1±0,35	0,60±0,06	8,4±0,40	26,5±0,36	-
7	79,87	1,1±0,04	-	-	42,0±0,36	0,8±0,02	4,0±0,25	7,1±0,65	37,1±0,86

- não detectado

3.2.7.2 Obtenção de Óxido de Ítrio Puro

Para a separação de ítrio dos demais elementos das terras raras utilizou-se o “óxido de terras ítricas” cuja composição é apresentada na Tabela 12.

- **Preparação da solução de carga do sistema cromatográfico**

Preparou-se a solução de cloreto de terras ítricas por dissolução de 25 gramas de óxido de terras ítricas em HCl solução 1:1 v/v. A seguir, evaporou-se a solução até secura e o resíduo foi retomado em água desionizada. Transferiu-se para um copo a solução do cloreto de terras ítricas e água desionizada em quantidade suficiente para preparar uma solução de 5 g L⁻¹ em TR₂O₃.

Nos experimentos de separação de ítrio dos demais elementos das terras raras por cromatografia de troca iônica, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no 3.2.7.1 (separação de La das demais terras raras - página 72). Utilizou-se um sistema de cromatografia de troca iônica composto por três colunas de acrílico em série, medindo cada uma cinco centímetros de diâmetro e 100 centímetros de comprimento. Realizou-se a eluição das terras raras por

complexação com solução do sal de amônio do EDTA $0,002 \text{ Mol L}^{-1}$ pH= 3,5 com vazão de $5\text{-}6 \text{ mL min}^{-1}$. Obteve-se ítrio com pureza de 96,5 a 97,7% nas frações de 1 a 14. Os resultados estão na Tabela 31.

Na Tabela 31 apresenta-se a composição das várias frações eluídas do sistema cromatográfico.

Tabela 31: Distribuição de Y, Dy, Tb, Gd, Sm, Tm e Eu nas frações eluídas
Técnica Analítica: Fluorescência de Raios – X

FRAÇÃO	Constituinte (%)						
	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Gd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
1	96,5 ± 0,36	3,3 ± 0,20	0,07 ± 0,01	-	-	-	-
2	97,6 ± 0,30	2,1 ± 0,15	0,31 ± 0,03	-	-	-	-
3	97,5 ± 0,25	1,3 ± 0,05	0,9 ± 0,03	-	-	-	-
4	97,7 ± 0,25	1,5 ± 0,04	0,79 ± 0,03	-	-	-	-
5	97,7 ± 0,40	1,7 ± 0,10	0,61 ± 0,04	-	-	-	-
6	97,7 ± 0,25	1,2 ± 0,03	0,96 ± 0,05	-	-	-	-
7	97,7 ± 0,51	1,1 ± 0,01	1,1 ± 0,03	-	-	-	-
8	97,7 ± 0,45	1,1 ± 0,02	1,1 ± 0,01	-	-	-	-
9	97,5 ± 0,60	1,3 ± 0,02	0,98 ± 0,04	-	-	-	-
10	97,4 ± 0,50	0,84 ± 0,03	1,5 ± 0,05	-	-	-	-
11	97,4 ± 0,45	0,84 ± 0,04	1,5 ± 0,05	-	-	-	-
12	97,2 ± 0,38	0,64 ± 0,03	2,1 ± 0,03	-	-	-	-
13	96,7 ± 0,47	0,51 ± 0,03	2,7 ± 0,01	-	-	-	-
14	96,2 ± 0,42	0,42 ± 0,04	3,3 ± 0,05	-	-	-	-
15	95,2 ± 0,55	0,32 ± 0,02	4,2 ± 0,05	-	-	-	-
16	94,5 ± 0,36	0,22 ± 0,04	5,3 ± 0,04	-	-	-	-
17	92,5 ± 1,01	0,15 ± 0,02	7,2 ± 0,05	-	-	-	-
18	88,9 ± 1,12	0,10 ± 0,03	9,8 ± 0,46	-	-	-	-
19	95,5 ± 0,85	0,32 ± 0,04	4,2 ± 0,35	-	-	-	-
20	94,5 ± 0,55	0,22 ± 0,02	5,3 ± 0,45	-	-	-	-
21	92,5 ± 0,56	0,15 ± 0,03	7,2 ± 0,40	-	-	-	-
22	88,9 ± 0,98	0,10 ± 0,02	9,8 ± 0,70	-	-	-	-
23	88,9 ± 0,98	0,10 ± 0,02	9,8 ± 0,70	-	-	-	-
24	70,1 ± 1,05	-	21,5 ± 0,40	6,1 ± 0,30	-	-	-
25	36,8 ± 0,49	-	17,7 ± 0,47	45,2 ± 0,60	-	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,01
26	9,1 ± 0,35	-	4,1 ± 0,21	85,8 ± 0,67	-	0,28 ± 0,02	0,57 ± 0,04
27	1,2 ± 0,08	-	0,44 ± 0,04	96,6 ± 0,65	-	0,26 ± 0,03	1,2 ± 0,08
28	0,15 ± 0,02	-	-	95,9 ± 0,80	1,1 ± 0,02	0,52 ± 0,03	2,2 ± 0,06
29	0,05 ± 0,01	-	-	90,0 ± 1,20	5,8 ± 0,31	-	3,9 ± 0,15
30	-	-	-	66,2 ± 0,75	28,4 ± 0,40	-	5,3 ± 0,25
31	-	-	-	28,6 ± 0,55	67,6 ± 0,56	-	3,6 ± 0,22
32	0,02 ± 0,01	-	-	8,3 ± 0,49	89,9 ± 0,59	-	1,5 ± 0,05
33	0,01 ± 0,01	-	-	2,3 ± 0,15	96,8 ± 0,70	-	0,62 ± 0,05
34	-	-	-	-	99,5 ± 0,76	-	0,25 ± 0,01
35	-	-	-	-	99,8 ± 0,66	-	-
36	-	-	-	-	99,9 ± 0,71	-	-
37	-	-	-	-	99,6 ± 0,83	-	-

Produziram-se concentrados de gadolínio e samário com 96,6% e 99,9% de pureza, respectivamente. Produziram-se 8,67 gramas de Y₂O₃ ≥ 97,7% com rendimento de 61% em relação ao óxido de ítrio contido no óxido de terras ítricas de partida .

Conseguiu-se obter 1,4 kg de La_2O_3 padrão espectroquímico em uma única etapa de purificação por troca iônica com rendimento superior a 70% em relação ao óxido de lantânio presente no LCC de partida. Obteve-se $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 97,7\%$ que já pode ser aplicado na fabricação de cerâmicas de zircônia – ítria.

CAPITULO 4

CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS FINAIS

Nesta tese demonstrou-se a viabilidade técnica para a separação, enriquecimento e purificação de ítrio, lantânio, gadolínio e samário, partindo-se de três tipos de concentrados de terras raras: 1) concentrado de terras raras empobrecido em cério, conhecido como LCC, "*low cerium carbonate*", concentrado de ítrio designado como "carbonato de ítrio" e um terceiro concentrado designado como "óxido de terras ítricas". Os dois primeiros foram produzidos industrialmente pela NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda, usando monazita brasileira. O "óxido de terras ítricas" é proveniente do processo de obtenção de lantânio durante a execução do trabalho experimental desta tese.

Especial atenção foi dedicada ao LCC, do qual o IPEN ainda dispõe de estoque aguardando desenvolvimento de tecnologia para o seu aproveitamento. O segundo concentrado já não é mais disponível em quantidades apreciáveis, uma vez que a fábrica teve suas atividades encerradas há algum tempo. O terceiro concentrado é proveniente de tecnologia desenvolvida no próprio CQMA.

Procurou-se cumprir o objetivo proposto nesta tese usando-se as tecnologias mais simples possíveis.

Fez-se uso das seguintes tecnologias: 1) precipitação fracionada com uréia; 2) lixiviação fracionada do LCC com carbonato de amônio e 3) precipitação dos peroxicarbonatos de terras raras usando-se seus carbonatos complexos. Obtidas frações enriquecidas em terras raras estas foram refinadas por meio de tecnologia de troca iônica em leito de resina catiônica sem uso de íon retentor e eluição com sais de amônio do ácido etilenodiaminotetraacético.

Com exceção do fracionamento por precipitação homogênea com uréia, as demais operações foram executadas em temperatura ambiente.

Iniciando-se com o “carbonato de ítrio”, este foi dissolvido com HCl e a solução resultante foi usada para o fracionamento por precipitação homogênea com uréia. Este fracionamento já permite a obtenção de óxido de ítrio de pureza 86% iniciando-se com o concentrado que tem cerca de 76% em ítrio.

Estudou-se pormenorizadamente a lixiviação do LCC com diferentes concentrações de carbonato de amônio. Há uma diferenciação notável no tratamento das terras raras com carbonato de amônio. Enquanto La é insolúvel, Ce, Pr, Nd são parcialmente solúveis e disprósio, ítrio, hólmio e gadolínio são completamente solúveis. Um fracionamento promissor já tem início neste comportamento.

Estudou-se também a preparação de peroxicarbonatos de terras raras. Estes são obtidos pela adição de água oxigenada sobre os complexos de carbonatos solúveis das terras raras. Os peróxidos de gadolínio, disprósio e hólmio precipitam imediata e quantitativamente. O peróxido de térbio começa a precipitar depois de uma hora e a precipitação não é quantitativa. O ítrio não precipita como peróxido usando-se seu complexo de carbonato.

Assim, sugere-se aqui que a síntese dos peroxicarbonatos é uma alternativa para separação destes elementos. A precipitação do térbio começa depois de uma hora; após a precipitação máxima ter sido alcançada, verificou-se que ela foi incompleta. Os peroxicarbonatos de Ce, Pr, Nd, Gd, Dy e Ho são precipitados imediatamente.

O processo descrito nesta tese é muito simples, adequado e econômico. As lixiviações são feitas à temperatura ambiente e em tempos curtos (30 minutos). A precipitação do peroxicarbonato também é feita à temperatura ambiente.

O processo de lixiviação com carbonato de amônio tem uma seletividade razoável quando é complementado e melhorado pela técnica de precipitação do peroxicarbonato.

Na parte final do desenvolvimento experimental usou-se a tecnologia de cromatografia catiônica para o refino das diversas frações, sem o uso de íon cislhador, tecnologia que o IPEN domina já há alguns anos.

Com o desenvolvimento da tecnologia aqui descrita o IPEN pode contribuir para o projeto de uma instalação de porte maior para a separação e purificação das terras raras.

PLANO DE TRABALHO FUTURO

- Continuar o estudo do fracionamento das terras raras no sistema carbonato– hidroxicarbonato - peróxido
- Estudar a separação do ítrio de outras misturas de terras raras, como disprósio, gadolínio, hólmio, térbio e itérbio por cromatografia de troca iônica

TRABALHOS PUBLICADOS

1 – VASCONCELLOS, M. E.; ROCHA, S. M. R.; PEDREIRA, W. R.; QUEIROZ, C. A. S.; ABRÃO, A. ***Enrichment of yttrium from rare earth concentrate by ammonium carbonate leaching and peroxide precipitation.*** In: 24th RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE, June 26-30, 2005, Keystone, USA. *Proceedings...* Keystone, p. 124. Aceito para publicação no Journal of Alloys and Compounds em 2006.

2 – VASCONCELLOS, M. E.; QUEIROZ, C. A. S.; ABRÃO A. ***Sequential separation of the yttrium-heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation.*** In: FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON f-ELEMENTS, August 24-29, 2003, Geneva, Switzerland. *Proceedings...* Geneva, p. 179 . E publicação no Journal of Alloys and Compounds, v.374, p. 405-407, 2004.

3 – VASCONCELLOS, M. E.; QUEIROZ, C. A. S.; ROCHA, S. M. R.; SENEDA, J. A.; PEDREIRA, W. R.; SARKIS, J. E. S.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; ABRÃO, A.; ***Produção de lantânio de alta pureza para aplicação em P&D.*** In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, VI ENAN – NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 11-16, 2002, Rio De Janeiro. *Anais...*Rio de Janeiro, p. E11_173. E publicação na Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento, v. 4, n.3, parte 2, p. 1613-1618, 2002

APÊNDICE I

PROCESSO BRASILEIRO DE ABERTURA DA AREIA MONAZÍTICA

Inicialmente, a areia monazítica é concentrada por lavagem, separação magnética e eletrostática antes de ser transportada do local de origem. Nesta fase, concentra-se a monazita em até 95%, por remoção dos silicatos e outros minerais secundários prejudiciais aos futuros processos de separação química.

Neste tratamento prévio de concentração, as areias de praia são lavadas em calhas vibratórias, também denominadas de espirais de “Humphrey” ou mesas vibrantes “Humboldt”. Nestas calhas, os componentes pesados constituídos de monazita, zirconita, ilmenita e rutilo são separados da fração leve constituída de sílica, granada e espineis.

Em seguida, a fração pesada seca é fracionada por processos eletrostáticos, separando a fração de “condutores” (rutilo e ilmenita) da fração de “não-condutores” (monazita e zirconita).

A seguir, as frações “condutores” e “não condutores” são tratadas por processos magnéticos, separando os componentes individuais “magnéticos” de “não magnéticos”. Na Figura 9 é apresentado o esquema do tratamento físico da areia monazítica^[5].

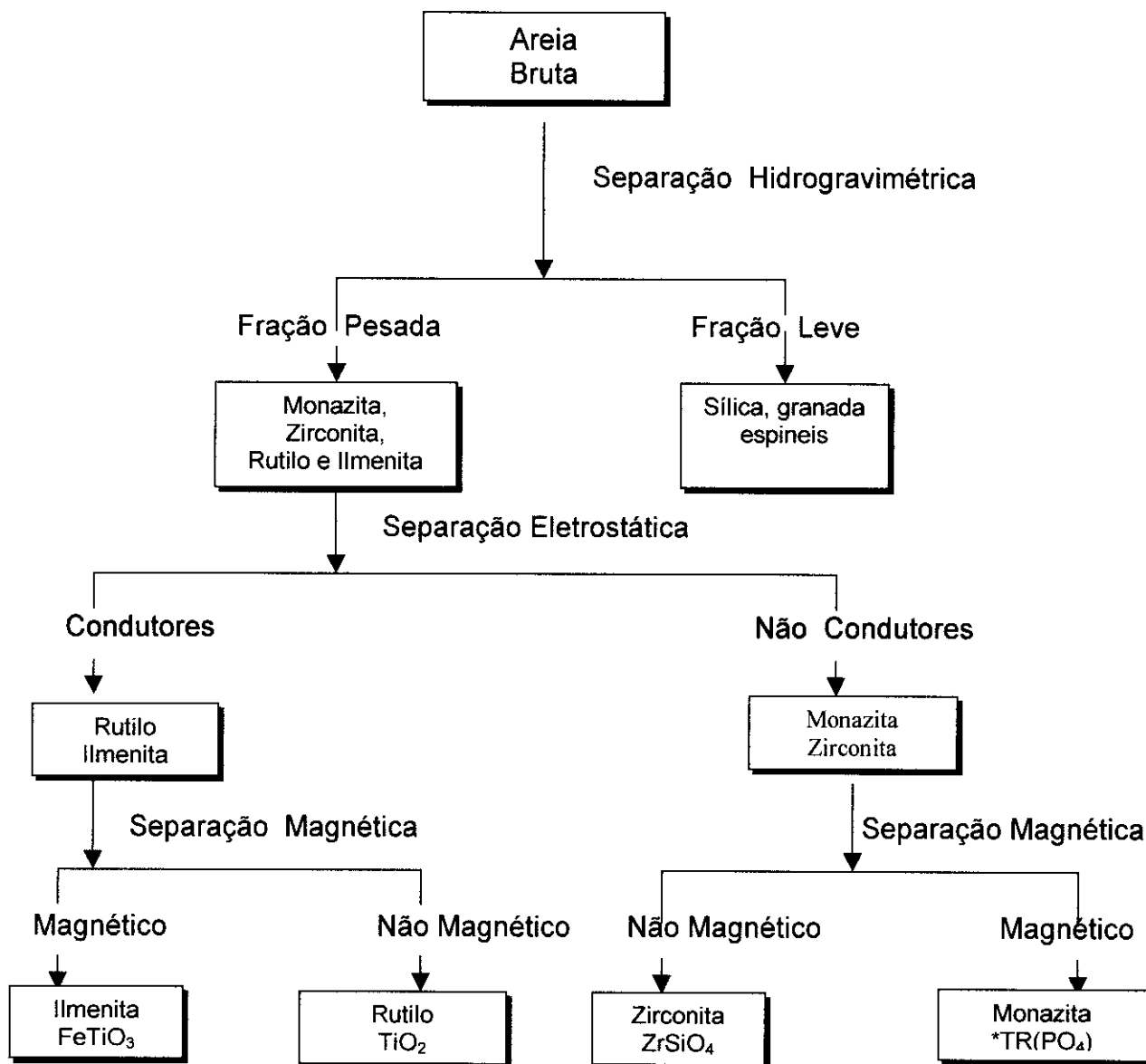


Figura 9 – Esquema do Tratamento Físico da Areia Monazítica
Jazidas brasileiras
*TR = Terras Raras

Posteriormente, na empresa Nuclemon – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda – USAM, antiga ORQUIMA S/A, o concentrado de monazita era enriquecido em mesas vibrantes, separadores magnéticos e eletrostáticos, obtendo-se monazita com teores de até 99%.

Na Tabela 32 estão os resultados da separação física de areias contendo monazita. Processos realizados no local das jazidas e na Usina de Santo Amaro (USAM/SP) ^[4].

Tabela 32 - Resultados da separação física de areias contendo monazita

MINÉRIO	COMPOSIÇÃO %	
	JAZIDA	USAM/SP
Monazita	75 – 95	98 – 99,5
Zirconita	80 – 90	98 – 99
Ilmenita	85 – 92	99 – 100
Rutilo	85 – 90	92 – 94

A monazita com teor de 98 - 99,5% é submetida à moagem até 270 mesh (0,053mm) em moinho de bolas de corindon. Em seguida, a monazita é transferida para uma autoclave e submetida ao tratamento com hidróxido de sódio 50% (em massa) numa relação NaOH/minério igual a 1, à temperatura de 175 - 200°C durante 9 – 9,5 horas.

Nesta etapa, obtém-se uma suspensão de hidróxidos de tório, terras raras, urânio e fosfato trissódico.

A suspensão é submetida a uma lixiviação complementar com solução de hidróxido de sódio à temperatura de 60 a 90°C. A massa, ainda quente, é filtrada com o objetivo de separar os hidróxidos insolúveis da solução de fosfato trissódico, o qual cristaliza por resfriamento.

Em seguida, a mistura de hidróxidos é suspensa em água e dissolvida com ácido clorídrico, durante 2 a 3 horas, sob pH constante igual a 4,0. Nestas condições os hidróxidos de tório e urânio permanecem insolúveis e as terras raras em solução.

Posteriormente, a suspensão é submetida à filtração para separação da solução de cloretos de terras raras dos hidróxidos insolúveis de tório e urânio. A solução de cloreto de terras raras é concentrada por evaporação até fusão e cristalização por esfriamento à temperatura ambiente. O produto foi rotulado como "cloretos de terras raras", contendo integralmente todas as terras raras da monazita. Este material foi exportado pelo Brasil durante vários anos.

A separação de tório do urânio, das terras raras residuais e demais impurezas, é feita por meio da cristalização do sulfato de tório na presença de etanol, a partir de uma solução supersaturada de sulfato de tório [5].

A solução supersaturada de sulfato de tório é preparada por tratamentos sucessivos da mistura de hidróxidos, com ácido sulfúrico a 50% (massa/volume), à temperatura de 45 - 50°C, seguidos de sedimentações. Nesta etapa 85% do tório são recuperados sob a forma de sulfato com grau de pureza técnica. O sulfato de tório é cristalizado como $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

O tório residual não cristalizado é precipitado como oxalato após remoção da maior parte do fosfato de titânio coprecipitado. Em seguida, o oxalato de tório é transformado em hidróxido por digestão com hidróxido de sódio e reciclado ao processo.

O urânio da solução - mãe é recuperado sob a forma de fosfato de urânio entre um pH 5,0 e 5,5. Em seguida, extrai-se o fosfato com solução de carbonato de sódio quente. A suspensão é tratada com hidróxido de sódio, obtendo-se diuranato de sódio com pureza de até 97%.

Recuperam-se cerca de 98 – 99% do tório e 95 – 97% do urânio contidos na mistura inicial de hidróxidos.

Em uma etapa seguinte, obtém-se o oxicarbonato de tório (OCTO) por reação do sulfato de tório com carbonato de sódio.

Como subprodutos obtém-se fosfato trissódico cristalizado, cloretos de terras raras cristalizados e diuranato de sódio.

Na Figura 10 apresenta-se o esquema do tratamento industrial da monazita brasileira utilizado pela NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados.

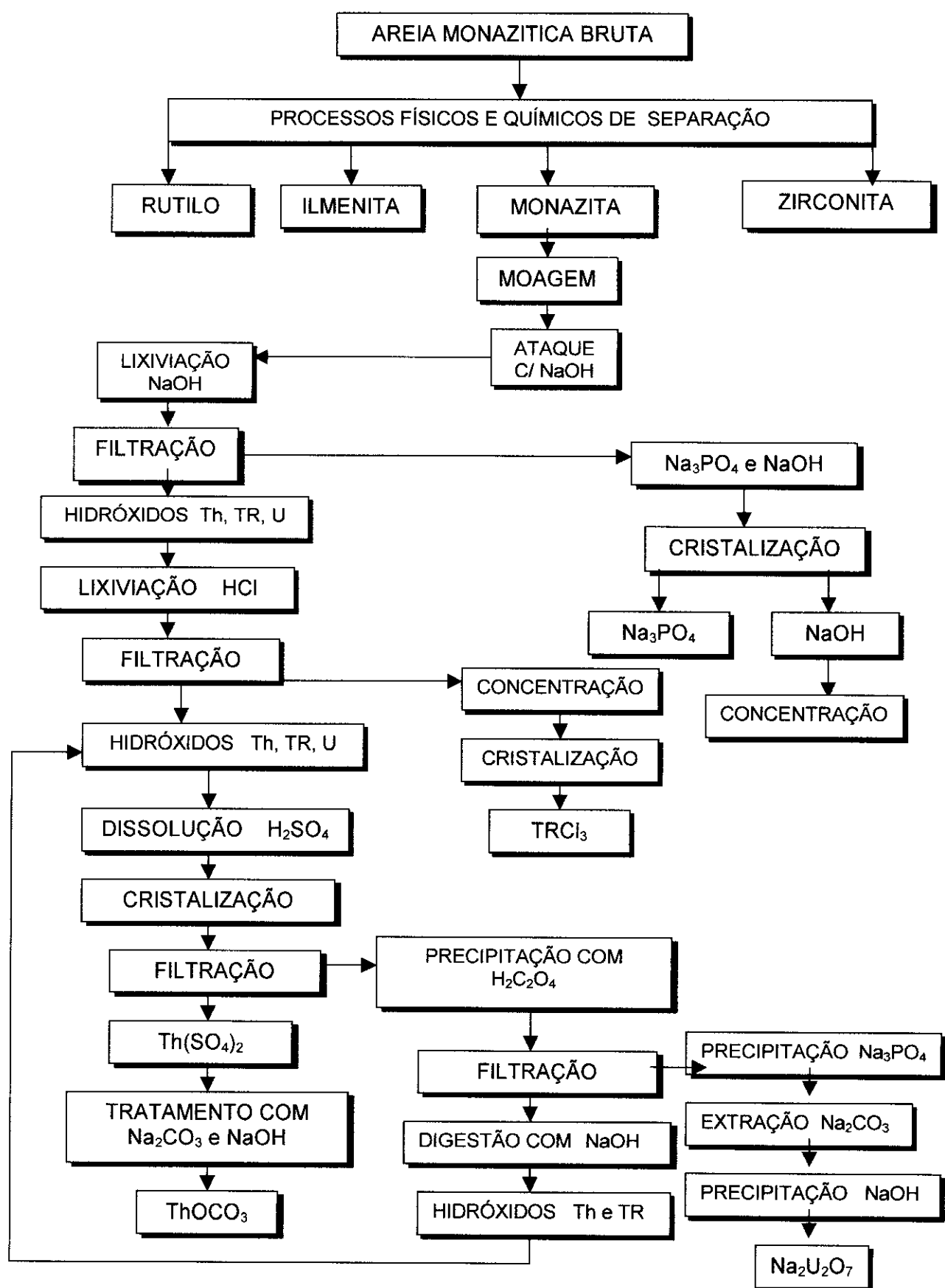


Figura 10 – Esquema do tratamento industrial da monazita brasileira

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - LEIGH, G. J. (ed.). Nomenclature of inorganic chemistry – recommendations 1990, IUPAC, 1991, p.43
- 2 - VASCONCELLOS, M. E. **Resolução da mistura tório e terras raras por precipitação fracionada e tecnologia de troca iônica.**, São Paulo: 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- 3 - LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Edgar Blücher, 1999. (Tradução: TOMA, H.E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C.)
- 4 - LIMA, G. R. Indústria de Terras Raras no Brasil. In: **REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA**, 21, Junho 1, 1969, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: SBPC, 1969
- 5 - ZINNER, L. B. Produção e aplicação das terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil. In: **SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE QUÍMICA DAS TERRAS RARAS**, 6, v.36-I, 1981, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ACIESP, 1982 p.110 –150.
- 6 - SERRA, O . A .Rare earths and brazil – a love story, RE'2001 is not the end. In: **RARE EARTHS' - 2001 BRAZIL** ,22-26 September 2001, Campos do Jordão. **Proceedings ...** Campos do Jordão, 2001
- 7 - VIEIRA, E. V.; LINS, F.F. Concentração de minérios de terras raras: uma revisão. Rio de Janeiro, RJ.: 1997. CETEM – Série Tecnologia Mineral 73
- 8 - INB – Industrias Nucleares do Brasil. **Relatório de Gestão INB – Exercício 2001.**
- 9 - Ministério Do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – Disponível no endereço:
<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/consulta> acesso em 10.01.06
- 10 - HEDRICK, J. B. Rare Earths Statistics and Information. In: U.S. Geological Survey. Disponível em : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs> Acesso em: 01.11.05
- 11 - BRILL, J. K.; FEDERGRUN, L.; LOURENÇO, S. Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1965. IEA-Pub. 116
- 12 - SPEDDING, F. H.; POWELL, J. E.; WHEEWRIGHT, J. The separation of adjacent rare earths with elution from an ion exchanges resins. **J. Am. Chem Soc.** ,76, p. 612-613, 1954
- 13 - RICCI, D. R.; CUNHA, S. M.; PEREIRA, M. R. P.; SILVA, S.; USSUI, V.; CASTRO, A . R. M.; NOBRE, J. S. M.; PASCHOAL, J. O . A. Estudo de fracionamento do carbonato de didímio por extração líquido-líquido. In: **SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE**

QUIMICA DAS TERRAS, 14, v. II, 1990, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ACIESP , 1990, p. 199-222

14 - RICCI, D. R.; NOBRE, J. S. M.; PASCHOAL, J. O. A , Matérias-primas para cerâmica avançada: processo de separação de terras raras. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 34, 20-23 maio, 1990, Blumenau, *Anais...* São Paulo: ABC, 1990, v. 1, p. 167-175.

15 - RICCI, D. R., CUNHA, S. M. ; SILVA, S.; MINDRISZ, A C.; ZARPELON, L. M. C.; NOBRE, J. S. M.; PASCHOAL, J. O . A . Obtenção de concentrado de ítrio por extração com solventes. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 35, 1992, Caxambu *Anais...* São Paulo, ABC, 1992 v. 1, p. 133-140.

16 - UMEDA, K.; ABRÃO, A Obtenção de óxidos de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com uréia – água oxigenada. São Paulo. Instituto de Energia Atômica, 1975 (IEA-Pub-382)

17 - UMEDA, K.; ABRÃO, A. Separação dos elementos lantanídeos individuais por associação das técnicas de precipitação fracionada com uréia e troca iônica. São Paulo. Instituto de Energia Atômica. 1975 (IEA-Pub.-315)

18 - ABRÃO, A. EDTA, copper and rare earth recovery from Cu-EDTA-RE EDTA solutions. Use of thiourea as in situ H₂S generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973 (IEA-Pub.-311)

19 - QUEIROZ, C. A . S.; ABRÃO, A . Separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos. In: **SIMPOSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE QUIMICA DAS TERRAS**, 6, 1982, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ACIESP , 1982, p. 200-202

20 - QUEIROZ, C. A . S.; ABRÃO, A .Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloreto de terras raras. In: **SIMPOSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE QUIMICA DAS TERRAS**, 8, 1983, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ACIESP , 1983, p. 57-75

21 - QUEIROZ, C. A . S.; ABRÃO, A .Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca ionica. In: **SIMPOSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE QUIMICA DAS TERRAS**, 10, 1986, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ACIESP , 1986, p. 33-45

22 - PEDREIRA FILHO, W. R.; SARKIS, J. E. S.; RODRIGUES C.; TOMIYOSHI, I. A . ; QUEIROZ, C. A S.; ABRÃO, A . Determination of trace amounts of rare earths elements in highly pure praseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. *J. Alloys Compds.* v. 323 – 324 p. 49-52, 2001

23 - PEDREIRA FILHO, W. R.; SARKIS, J. E. S.; RODRIGUES C.; TOMIYOSHI, I. A . ; QUEIROZ, C. A S.; ABRÃO, A . Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector filed inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques *J. Alloys Compds.* v. 344, p. 17-20, 2002.

24 - PEDREIRA FILHO, W. R.; DE VASCONCELLOS, M. E.; ROCHA, S. M. R.; QUEIROZ, C. A da S.; ABRÃO, A . Trace amounts of rare earth elements in high purity

samarium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by HPLC. Aceito para publicação no *J. Alloys Compds* em 2006.

25 - QUEIROZ, C. A. da S.; MATOS, J. R.; VASCONCELLOS, M. E. ; ABRÃO A. Thermoanalytical characterization of neodymium peroxycarbonate. *J. Alloys Compds*. v. 344, p. 32-35, 2002

26 - QUEIROZ, C. A. Da S.; VASCONCELLOS, M. E.; ROCHA, S. M. R.; SENEDA, J. A. ; PEDREIRA, W. R.; MATOS, J. R.; ABRÃO, A. Synthesis and thermoanalytical characterization of samarium peroxocarbonate. *J. Alloys Compds*. v.374, p. 401-404. 2004

27 - ABRÃO, A. Obtenção e caracterização de lantanídeos do IPEN. *Cerâmica*, v. 34, p. 79-82, 1988.

28 - QUEIROZ, C. A. S.; ABRÃO, A. Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras In: **SIMPOSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE QUIMICA DAS TERRAS**, 14, v.II, 1990, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ACIESP, 1990, p. 157-189

29 - MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides* – Chapter 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1975.

30 - GSCHNEIDNER JR., K. A. *Rare Earths – the fraternal fifteen*. U. S. Atomic Energy Commission – Division of Technical Information. 1966

31 - TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*. V.28, p.1273-1285, 1964

32 - A lanthanide lanthology. Molycorp, Inc Mountain Pass, CA, U.S.A., 1997. Disponível em: <http://molycorp.com> acesso em 05.05

33 – KOSYNKIN, V. D.; MOISEEV, S. D.; PETERSON, C. H.; NIKIPELOV, B. V. Rare earths industry of today in the commonwealth of independent states. *J. Alloys Compds*. v. 192, p.118-120, 1993.

34 – ZHOU, C. Rare earth industry of China. *J. Alloys Compds*. v. 192, p.111-113, 1993.

35 – FALCONNET, P. The rare earth industry: a world of rapid change. *J. Alloys Compds*. v. 192, p.114-117, 1993.

36 - YAN, J.; XIONG, J. China's rare earth industry: past, present and future. *Materials Science Forum*. V.315-317, p.1-10, 1999.

37 - MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century?. *J. Alloys Compds*., p. 520 – 528, 1995.

38 - HEDRICK, J. B. Rare earth metal prices in the USA ca. 1960 to 1994. *J. Alloys Compds*., p. 471-481, 1997.

39 - ISSHIKI, M. Purification of rare earth metals. *Vaccum*, v. 47, n. 7/8, p. 885-887, 1996

40 - AL-SHAWI, A. W.; DAHL, R. Determination of lanthanides in magnesium alloys by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, v.333, n.1/2, p. 23-30, 1996.

- 41 - KOSYNKIN, V. D.; ARZGATKINA, A. A.; IVANOV, E. N.; CHTOUTSA, M. G.; GRABKO, A. I.; KARDAPOLOV, A. V.; SYSINA, N. A. The study of process production of polishing power based on cerium dioxide. *J. Alloys Comps.* p. 421-425, 2000.
- 42 - MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. Nova*, v. 28, n.1, p. 111-117, 2005.
- 43 - PERFIL: As Terras Raras. **TEMA – Tecnologia de Materiais**. Publicação trimestral do centro de tecnologia mineral – CETEM/CNPq . abril/1994.
- 44 - Geotimes, May 2004 - Mineral Resource of the Month: Rare Earths Banco de dados preparado por James B. Hedrick. Disponível em: <http://www.geotimes.org/may04/resources.html#> acesso em 10.01.06
- 45 - GONZÁLEZ-VELASCO J. R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ M. A.; MARC J. L.; BOTAS J. A.; GONZÁLES-MARCOS M. P.; BLANCHARD G. Effects of redox thermal treatments and feedstream composition on the activity of Ce/Zr mixed oxides for TWC applications. *APPLIED CATALYSIS B: Environmental*, v. 25, p. 19-29, 2000.
- 46 - PIKRAMENOU, Z. Yttrium 1995, *Coordination Chem. Rev.* p. 189-201, 1997.
- 47 - POLOP. C.; SACEDÓN, J.L.; MARTÍN-GAGO, J. A. The Y – Si(III) interface formation studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*. p. 842-846, 2000.
- 48 - BURZO, E. Magnetic behaviour of iron, cobalt and nickel in rare earth (yttrium) compounds. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. p. 901-903, 1999.
- 49 - HUBICKI Z.; HUBICKA H.; OLSZAK M. Studies on separation of nitrate complexes of yttrium(III) from neodymium(III) on various anion exchangers in the CH₃COCH₃-H₂O-HNO₃ system. *Hidrometallurgy*. V.40, p. 181-188, 1996
- 50 - HUBICKA H.; DROBEK D. Separation of Y(III) COMPLEXES FROM Dy(III), Ho(III) and Er(III) complexes with iminodiacetic acid on the anion-exchangers type 1 and type 2. *Hidrometallurgy*. v.53, p. 89-100, 1999.
- 51 – Los Alamos National Laboratory - USA Disponível em: <http://periodic.lanl.gov/elements/39> acesso em 09.05
- 52 - HSU H. W.; CHANG Y. H.; CHEN G. J.; LIN K. J. Magnetic and electrical properties of the oxide system of La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{1-x}Cu_xO_{3-δ}. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. v. 191, p. 90-96, 1999.
- 53 - CESTEROS Y.; FERNÁNDEZ R.; ESTELLÉ J.; SALLAGRE P.; MEDINA F. SUEIRAS J. E.; FIERRO J. L.G. Characterization and catalytic properties of several La/Ni and Sr/Ni solids. *Applied Catalysis*. v.152, p. 249-269, 1997.
- 54 - YONGNING L.; XIANJI Z. Effect of lanthanum additions on electrode properties of Mg₂Ni. *J. Alloys and Comps.* v. 267, p.231-234, 1998.
- 55 - HU Z. S.; DONG J. X.; CHEN G. X.; HE J. Z. Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate. *WEAR*. v. 243, p. 43-47, 2000.
- 56 - LEWANDOWSKI M.; SARBAC Z. The effect of lanthanum and zinc ions on the activity of alumina supported nickel-molybdenum catalysts. *Applied Catalysis*. V. 173, p. 87-93, 1998.

- 57 - SHAOBO Q.; ZUPEI Y.; FENG G.; CHANGSHENG T. The effect of La doping on the electrostriction and electric hysteresis of $0,85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,10\text{BaTiO}_3-0,05\text{PbTiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*. v.26, p. 651-654, 2000.
- 58 - BERNAL S.; BLANCO G.; CIFREDO G.; PÉREZ-OMIL J. A .; PINTADO J. M.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J. M. Reductibility of ceria – lanthana mixed oxides under temperature programmed hydrogen and inert gas flow conditions. *J. Alloys Comps.* v.250, p. 449-454, 1997.
- 59 - GAO H. J. Epitaxial growth of Y_2O_3 : Eu thin films on LaAlO_3 . *Applied Physics Letters*. v. 75, n. 15, p. 2223-2225, 1999.
- 60 - MAFFEI N.; KURIAKOSE A . K. Performance of planar single cell lanthanum gallate based solid oxide fuel cells. *J. of Power Sources*. v.75, p. 162-166, 1998.
- 61 - ABRÃO, A . *Química e tecnologia das terras raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- 62 - JUNIOR MIRANDA, P. *Obtenção de concentrados de samário e gadolínio via extração por solventes com o éter mono-2-etilhexil do ácido 2-etilhexilfosfônico.*, São Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo.
- 63 - ANTICÓ E.; MASANA A .; HIDALGO M.; SALVADÓ V.; IGLESIAS M.; VALIENTE M. Solvent extraction of yttrium from chloride media by di (2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene speciation studies and gel formation. *Anal. Chim. Acta*. v. 327, p. 267-276, 1996.
- 64 - CHHATRE M. H.; SHINDE V. M. Separation of scandium(III) and Yttrium (III) by tris(2-ethylhexil)phosphaste (TEHP). *Talanta*. v. 47, p. 413-419, 1998.
- 65 - REDDY M. L. P.; BHARATHI J. R. B.; PETER S.; RAMAMOCHAN T. R. Synergistic extraction of rare earths with bis(2, 4, 4-trimethyl pentyl) dithiophosphinic acid and trialkyl phosphine oxide. *Talanta*. v. 50, p. 79-85, 1999.
- 66 - SOARES P. S. M.. *Estudo preliminar do fracionamento de terras raras médias e pesadas em grupos com extração por solventes.*, São Paulo: 1994. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- 67 - SELWOOD, P. W. A quantitative study of the lanthanum-neodymium separation. *J. Am. Chem. Soc.* v.55, p.4900, 1933
- 68 - FOGG, H. C.; HESS, L. A new method for separaton of yttrium earths. *J. Am. Chem. Soc.* v.58, p.1751-1753, 1966
- 69 - SALUTSKY, M. L.; QUILL, L. L. The rare earth metals and their compounds. 12. Carbonates of lanthanum, neodymium and samarium. *J. Am. Chem. Soc.* v, 72, p.3306-3307, 1950.
- 70 - AKINC, M.; SORDELET, D. J.; MUNSON, M. Formation, structure and decomposition of lanthanide basic carbonates. *Adv. Ceram. Mater.* v.3, p. 211-216, 1988.
- 71 - PANCHULA, M. L.; AKINC, M. Morphology of lanthanum carbonate particles prepared by homogeneous precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.16, p. 833-841, 1996.

- 72 - SOHN, S.; KWON, Y.; KIM, Y.; KIM, D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method. **Powder Technology**, v. 142, p. 136-153, 2004.
- 73 - LI, YH; LIU, GX; HONG, GY. Synthesis and luminescence properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors. **J. Rare Earths**, v.22, n. 1, p. 70-74, 2004
- 74 - WANG, JQ; GAO, XR; JIANG, FH; YU, QH; ZHENG, SH. Synthesis yttrium aluminum garnet precursor via homogeneous precipitation under microwave irradiation. **J. Rare Earths**, v.22, n 6, p. 780-784, 2004
- 75 - OCHSENKÜHN-PETROPULU, M.; LYBEROPULU, TH.; OCHSENKÜHN, K. M.; PARISSAKIS, G. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. **Anal. Chim. Acta**, v.319, p. 249 – 254, 1996.
- 76 - VIJAYALAKSHMI, R.; MISHRA, S. L.; SINGH, H.; GUPTA, C.K. Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths. **Hydrometallurgy**, v.61, p.75-80, 2000
- 77 - QUEIROZ, C. A. S. **Terras Raras: Obtenção de padrões espectroquímicos, estudo dos carbonatos e síntese dos peroxicarbonatos – uma nova série de compostos**. São Paulo: 1996. Tese (Doutorado) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo.
- 78 - TAKETATSU, T. Dissolution and ion exchange behavior of the rare earth elements in potassium and ammonium carbonate solutions. **Bull. Chem. Soc. Japan**, v.35, p. 1573-1576, 1962
- 79 - TAKETATSU, T. The solubilities and anion-exchange behavior of rare earth elements in potassium carbonate solutions. **Anal. Chim. Acta**, v. 32, p. 40-45, 1965.
- 80 - TAKETATSU, T. The dissolution and ion exchange behavior of rare earth and other metallic elements in potassium bicarbonate, potassium carbonate and ammonium carbonate solutions. **Bull. Chem. Soc. Japan**, v. 36, p. 549-553, 1963
- 81 - FIRSCHING, F. H.; MOHAMMADZADEL, J. Solubility products of the rare-earth carbonates. **J. Chem. Eng. Data**, v. 31, p. 40-42, 1986.
- 82 - LEE, J. H.; R. H. BYRNE, Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions, **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.57, p. 295-302, 1993
- 83 - LIU, X.; BYRNE, R. H.; Comparative carbonate complexation of yttrium and gadolinium at 250C and 0,7 mol dm⁻³ ionic strength. **Marine Chemistry**, v.51, p. 213-221, 1995
- 84 - LIU, X.; BYRNE, R. H.; Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate ions using ICP-mass spectrometry. **Journal of Solution Chemistry**, v. 27, p. 803-815, 1998.
- 85 - BORKOWSKI, M. ; SIEKIERSKI, S. Factors affecting the position of Y and Actinides (III) with respect to lanthanides in the $NH_4SCN - Adogen - 464SCN$ extraction system. **Radiochimica Acta**, v. 56, p. 31-35, 1992.

- 86 - MOELLER, T.; MARTIN, D. F.; THOMPSON, L.C.; FERRUS, R.; FEISTEL, G. R.; RANDALL, W. J. The coordination chemistry of yttrium and the rare earth metal ions. *Chem. Rev.* v.65, p. 1-50, 1965
- 87 - KETELLE, B., H; BOYD, G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. IV The separation of the yttrium group rare earths. *J Am. Chem. Soc.* v. 69 , p.2800-2811, 1947.
- 88 - TOMPKINS E.R.; KHYM, J.X.; COHN W.E. Ion-exchange as a separations Method. I. The separation of fission-produced radioisotopes, including individual rare earths , by complexing elution from amberlite resin. *J. Am. Chem. Soc.* V. 69,p. 2769-2773, 1947
- 89 - MAYER, W. S. ; TOMPKINS E.R.. Ion exchange as a Separations Method. IV Theoretical analysis of the column separations process.. *J. Am. Chem. Soc.* v. 69, p. 2866-2874, 1947
- 90 - ABRÃO, A. Operações de troca ionica. Publ. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. IQ/USP, 1972
- 91 - KRAUS, A K.; MOORE, E. G. Anion exchange studies. V. Adsorption of hydrochloric acid by a strong base anion exchanger. *J. Am. Chem. Soc.* V.75, p.1457-1460. 1953
- 92 - HORVATH, C G ; LIPSKY, S R. Use of ion exchange chromatography for the separation of organic compounds. *Nature*, v. 211, p.748-749, 1966
- 93 - KUMAR, M. Recent trends in chromatographic procedures for separation and determination of rare earth elements. *Analyst*, v. 119, p.2013-2024, 1994
- 94 - SISSON, D H; MODE, V A; CAMPBELL D O. High-speed separation of the rare earths by ion exchange part II. *J. Chromatogr.* v. 66, p. 129-135, 1972
- 95 - ELCHUK, S.; CASSIDY, R. M. Separation of the lanthanides on high-efficiency bonded phases and conventional ion-exchange resins. *Anal. Chem.* v. 51, p. 1434-1438, 1979
- 96 - KNIGHT,C. H.; CASSIDY, R. M.; RECOSKIE, B. M.; GREEN, L. W. Dynamic ion exchange chromatography for determination of number pf fissions in thorium-uranium dioxide fuels. *Anal. Chem.* v. 56, p. 474-478, 1984
- 97 - JONES, E, A.; BEZUIDENHOUT, H. S.; VAN STADEN, J. F. Separation of lanthanides and yttrium as anionic complexes by isocratic ion-interaction chromatography. *J. Chromatogr.* v. 537, p. 277-286, 1991
- 98 - CASSIDY, R.M.; ELCHUK, S.; ELLIOT, N.L.; GREEN, L. W, KNIGHT, C. H., RECOSKIE, B.M.. Dynamic ion exchange chromatography for determination of number of fissions in uranium dioxide fuels. *Anal. Chem.*,v. 58, p. 1181-1186, 1986
- 99 - BARKLEY, D J; BLANCHETTE, M.; CASSIDY, R. M.; ELCHUK, S. Dynamic Chromatographic Systems for the Determination of rare earths and thorium I samples from uranium ore refining processes. *Anal Chem.* v. 58, p. 2222-2226, 1986
- 100 - NESTERENKO P. N; JONES, P. Isocratic separation of lanthanides and yttrium by high-performance chelation ion chromatography on iminodiacetic acid bonded to silica. *J. Chromatogr A*, 804, p.223-231, 1998

- 101 - HUBICKI, Z, OLSZAK, M. Studies of sorption and separation processes of rare earth element complexes on the anion-exchanger Wolfatit SBW in the CH₃OH-HNO₃ system. *Hydrometallurgy*, v. 50, p.261-268, 1998.
- 102 - SPEDDING, F. H. The use of copper as retaining ion in the elution of rare earths with ammonium ethylenediamine-tetracetate solutions. *J. Am. Chem. Soc.* v. 76, 1954. p. 2557-2560
- 103 - KRUMHOLZ, P; BRILL, K.; BRILL, S.; BEHMOIRAS, F.; GOTTDENKER, F.; LIMA, F. W. Brazilian practice in the separation of rare earths: In: **UNITED NATIONS INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 12, V.28, 1958, Geneva, September 1-13, 1958. Proceedings...** Geneva, 1958, p. 184-195
- 104 - SPEDDING, F. H. The separation of rare earths. *J. Chem. Educ.* 37, 1960, p.629-633
- 105 - TFOUNI, E.; PAVANIN, L. A ; SERRA O. A . Use of sequential columns ion exchange rare earth separations. *Ecletica Química*, v. 9,1984, p.51-55
- 106 - HUBICKI, Z; OLSZAK M. Studies of separation of Y(III) and Nd(III) nitrates on the strongly basic anion exchanger Wolfatit SBW of the cross-linking 2-16% DVB in the CH₃OH-H₂O-HNO₃ system. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, v.24, n.1, p.51-56, 1996
- 107 - HUBICKA, H., HUBICKI, Z. Separation of rare earth-polyaminocarboxylic acids complexes on various types of anion-exchangers. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v.4, p.383-399, 1986
- 108 - HUBICKA H. Investigation of polyacrylate anion –exchange for separation of rare earth element complexes with EDTA. *J. Rare Earths*. v. 20, p.31-35, 2002
- 109 - HAMAGUCHI, H.; KURODA, R.; ONUMA, N. *Talanta*, v. 10, p. 120-124, 1963
- 110 - YAJIMA, S.; SASAKI K.; NORO H.; KONNO, S. Separation of high purity yttrium salt for fluorescent material from crude rare earth mixture by ion exchange. *J. Chem. Soc. Jap.* v. 72, n.6, p.1213-1218, 1969
- 111 - SCAPIN, M. A . **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**, São Paulo: 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- 112 - Procedimento Interno IPEN QI-016,1989. Determinação de elementos lantanídeos por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido (ICP-OES)
- 113 - PEDREIRA, W. R. **Determinação de impurezas metálicas em óxidos de terras raras de alta pureza pela espectrometria de massa (setor magnético) com fonte de plasma induzida por argônio (HR ICP-MS) e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)** São Paulo: 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares



M23306



Ministério
da Ciência
e Tecnologia



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária CEP: 05508-000

Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148

SÃO PAULO - São Paulo - Brasil

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.