

**"TERRAS RARAS: OBTENÇÃO DE PADRÕES
ESPECTROQUÍMICOS, ESTUDO DOS CARBONATOS E SÍNTESE
DOS PEROXICARBONATOS -
UMA NOVA SÉRIE DE COMPOSTOS".**



INIS-BR--3803

CARLOS ALBERTO DA SILVA QUEIROZ

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Alcídio Abrão
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Wanda de Oliveira
IQ-USP

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
IQ-USP

Prof. Dr. Massao Ionashiro
IQ- UNESP - Araraquara

Prof. Dr. Elcio Rogério Barrak
EFEI - Itajubá

SÃO PAULO
14 DE MAIO DE 1996

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I: Obtenção de Óxidos de Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio e Samário para uso como Padrões Espectroquímicos.

INTRODUÇÃO -----	1
PARTE EXPERIMENTAL -----	11
1- Reagentes e Materiais -----	11
2- Procedimento -----	14
2.1- Obtenção de lantânio de alta pureza para uso como padrão espectroquímico- -----	14
2.1.1- Tratamento da fração do carbonato de didímio -----	14
2.1.2- Separação do cério a partir de cloretos de didímio -----	14
2.1.2.1- Sistema usado na separação do cério/lantânio -----	15
2.1.3- Enriquecimento do lantânio -----	16
2.1.3.1- Sistema usado no enriquecimento do lantânio -----	16
2.1.4- Purificação final do lantânio -----	16
2.1.5- Principais fases na obtenção de $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$ -----	18
2.2- Obtenção de cério de alta pureza para uso como padrão espectroquímico ----	19
2.2.1- Separação do cério a partir dos cloretos mistos de terras raras -----	19
2.2.1.1- Sistema usado na separação do cério -----	19
2.2.2- Purificação final do cério -----	19
2.2.3- Principais fases na obtenção de $\text{CeO}_2 \geq 99,9\%$ -----	20
2.3 - Obtenção de praseodímio de alta pureza para uso como padrão espectroquímico -----	22
2.3.1- Tratamento da fração de carbonato de didímio -----	22
2.3.2- Enriquecimento do praseodímio -----	22
2.3.2.1- Sistema usado no enriquecimento do praseodímio -----	23

2.3.3- Purificação final do praseodímio -----	23
2.3.4- Principais fases de obtenção de $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \geq 99,9\%$ -----	25
2.4- Obtenção de neodímio de alta pureza para uso como padrão espectroquímico -----	26
2.4.1- Tratamento da fração de carbonato de neodímio -----	26
2.4.2- Enriquecimento do neodímio -----	26
2.4.3- Purificação final do neodímio -----	26
2.4.4- Principais fases na obtenção do $\text{Nd}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$ -----	27
2.5- Obtenção de samário de alta pureza para uso como padrão espectroquímico	28
2.5.1- Tratamento da fração do carbonato de samário -----	28
2.5.2- Enriquecimento e purificação final do samário -----	28
2.5.2.1- Sistema usado no enriquecimento e na purificação do samário -----	29
2.5.3- Principais fases na obtenção do $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$ -----	29
3- Caracterização analítica -----	32
3.1- Controle analítico durante a obtenção de CeO_2 90% -----	32
3.2- Controle durante a obtenção de La_2O_3 95% -----	33
3.3- Controle durante a obtenção de Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} e Sm_2O_3 -----	33
3.4- Controle aplicado durante os experimentos de fracionamento das TR-----	33
3.5- Determinação de impurezas de terras raras em óxidos de terras raras de alta pureza-----	34
3.5.1- Análise por ativação com nêutrons -----	35
3.5.2- Espectrometria de massa com fonte de plasma -----	37
4- Resultados -----	38
4.1- Lantânio -----	38
4.2- Cério -----	41
4.3- Praseodímio -----	44
4.4- Neodímio -----	46
4.5- Samário -----	50
5- Comentários e conclusões -----	54

CAPÍTULO II: Comportamento dos Carbonatos de Terras Raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm) em Carbonato de Amônio e Carbonato de Amônio/Hidróxido de Amônio.

INTRODUÇÃO -----	58
PARTE EXPERIMENTAL -----	63
1- Ensaio preliminares / Observações -----	63
1.1- Lantânio -----	64
1.2- Cério -----	65
1.3- Praseodímio -----	66
1.4- Neodímio -----	66
1.5- Samário -----	67
1.6- Európio -----	68
1.7- Gadolínio -----	68
1.8- Térbio -----	69
1.9- Érbio -----	70
1.10- Hólmio -----	71
1.11- Disprósio -----	71
1.12- Ítrio -----	72
1.13- Itérbio -----	73
1.14- Túlio -----	74
1.15- Lutécio -----	75
2- Comportamento dos carbonatos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm) em carbonato de amônio e carbonato de amônio / hidróxido de amônio-----	76
2.1- Reagentes e materiais -----	77
2.2- Procedimento -----	77
2.3- Resultados e discussão -----	80

2.3.1- Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L, à temperatura ambiente (20 - 25°C). Concentração dos cloretos de TR adicionados: 10 g R ₂ O ₃ /L -----	80
2.3.2- Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração de carbonato de amônio, à temperatura ambiente (20 - 25°C) -----	82
2.3.3- Solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio de 400 g/L em função da Temperatura. Concentração dos cloretos de TR adicionados : 10 g R ₂ O ₃ /L -----	83
2.3.4- Efeito da adição de hidróxido de amônio na solubilidade dos carbonatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm em carbonato e amônio -----	86
2.3.4.1- Carbonato de lantânio -----	86
2.3.4.2- Carbonato de cério -----	88
2.3.4.3- Carbonato de praseodímio -----	90
2.3.4.4- Carbonato de neodímio -----	92
2.3.4.5- Carbonato de samário -----	94
2.3.5 - Solubilidade dos carbonatos de TR leves na mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio -----	96
2.3.6 - Efeito da concentração das terras raras na solubilização dos carbonatos de TR em carbonato de amônio / hidróxido de amônio-----	98
2.3.6.1- Efeito da concentração de lantânio na solubilidade do carbonato de lantânio em meio carbonato de amônio / hidróxido de amônio -----	98
2.3.6.2- Efeito da concentração de cério na solubilidade do carbonato de cério em meio carbonato de amônio / hidróxido de amônio -----	100
2.3.6.3- Efeito da concentração de praseodímio na solubilidade do carbonato de praseodímio em meio carbonato de amônio / hidróxido de amônio -	102
2.3.6.4- Efeito da concentração de neodímio na solubilidade do carbonato de neodímio em meio carbonato de amônio / hidróxido de amônio -----	104
2.3.6.5- Efeito da concentração de samário na solubilidade do carbonato de samário em meio carbonato de amônio / hidróxido de amônio -----	106
BIBLIOGRAFIA -----	108

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I- 1	Composição média da terras raras nos cloretos mistos (monazita) [8].	11
TABELA I- 2	Composição média do carbonato de didímio [13].	12
TABELA I- 3	Composição média do carbonato de neodímio.	13
TABELA I- 4	Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxidos de lantânio de pureza espectroquímica. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 340 gramas de R_2O_3 (95% em La_2O_3): cloretos de TR, 10 g/L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.	38
TABELA I- 5	Determinação de TR - impurezas em óxidos de lantânio por ativação neutrônica. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 340 gramas de R_2O_3 / cloreto de TR 10 g/L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.	39
TABELA I- 6	Impurezas de terras raras em frações de lantânio. Análises por ICP- MS [16]. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 340 gramas de R_2O_3 (95% em La_2O_3). Cloretos de TR, 10 g/L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0. La/ JM (Johnson Matthey); demais, este trabalho.	40
TABELA I- 7	Condições de eluição e balanço de massa na purificação de cério por troca iônica. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 272 gramas de hidróxido de cério seco; cloretos de TR 10 g R_2O_3 /L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.	41
TABELA I- 8	Determinação de TR-impurezas por ativação neutrônica em óxidos de cério.Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.Carga: cloretos de TR 10 g R_2O_3 / L.Eluyente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.	42
TABELA I- 9	Impurezas de terras raras em frações de cério. Análise por ICP- MS [16]. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: Cloretos de TR 10 g/L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0. Ce/JM (Johnson Matthey); demais, este trabalho.	43
TABELA I- 10	Condições de eluição e balanço de massa no enriquecimento do praseodímio. Sistema: 4 colunas (12 cm de diâmetro X 300 cm de altura), em série. Carga: 10 Kg de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g R_2O_3 /L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.	45
TABELA I- 11	Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxidos de neodímio $\geq 95\%$. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 300 gramas de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g R_2O_3 /L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.	46
TABELA I- 12	Purificação de neodímio por troca iônica (2ª_ operação) na ausência de íon retentor. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 200 gramas de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g/L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5.	47
TABELA I-13	Determinação de TR- impurezas por ativação neutrônica em óxido de neodímio $\geq 99,9\%$. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 200 gramas de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g/L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5.	48

TABELA I- 14	Impurezas de terras raras em frações de neodímio. Análise por ICP- MS [16]. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: Cloretos de TR 10 g R ₂ O ₃ / L. Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5. Nd/JM (Johnson Matthey): demais, este trabalho.	49
TABELA I- 15	Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxido de samário. Sistema de enriquecimento do samário. Sistema: 3 colunas de 12 cm de diâmetro X 150 cm de altura, em série..Carga: 2,5 kg de R ₂ O ₃ (17% em Sm ₂ O ₃) / cloretos de TR 10 g R ₂ O ₃ /L..Eluente: EDTA 0,01M - pH 4,0.Velocidade de eluição: 8 ± 2 mL/minuto.	50
TABELA I- 16	Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxido de samário de pureza espectroquímica para uso como padrão. Sistema de purificação..Sistema: 5 colunas de 5 cm de diâmetro X 100 cm de altura, em série..Carga: 200 gramas de concentrado de Sm ₂ O ₃ 65% / cloretos de TR 10 g/L..Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5..Velocidade de eluição: 6 ± 2 mL/minuto.	51
TABELA I- 17	Determinação de TR-impurezas por ativação neutrônica em frações de óxido de samário purificado a partir de Sm ₂ O ₃ 65%..Sistema de purificação: 5 colunas de 5 cm de diâmetro X 100 cm de altura, em série..Carga: 200 gramas de concentrado de samário 65% em Sm ₂ O ₃ / cloretos de TR 10 g R ₂ O ₃ /L..Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1	Eluição de terras raras na ausência de íon retentor [8]. Vazão: 0,4 '7 mL/cm ² /minuto. Eluente: EDTA, pH 4.	
Figura I-2	Eluição das terras raras na ausência de íon retentor [9]. R ₂ O ₃ : 8 320 gramas. Eluente: EDTA (0,003-0,02M). Vazão: 3 ± 2 mL/minuto.	
Figura I-3	Comportamento da eluição de 100 gramas de óxidos de terras raras na ausência de íon retentor [10]. Eluente: EDTA (0,001 a 0,01M), pH 3,5. Eluição: 6 ± 2,5 mL/minuto.	9
Figura I-4	Sistema de separação de cério (IV).	15
Figura I-5	Sistema de troca iônica.	17
Figura I-6	Principais fases do processo de purificação de lantânio.	18
Figura I-7	Principais fases do processo de purificação do cério.	21
Figura I-8	Unidade de enriquecimento de praseodímio por troca iônica - Campanha 10 kg de R ₂ O ₃ (carbonato de didímio).	24
Figura I-9	Principais fases do processo de purificação do praseodímio.	25
Figura I-10	Principais fases no processo de purificação do neodímio.	27
Figura I-11	Sistema semi-piloto de produção de samário.	30
	Sistema 1: Enriquecimento de samário. Sistema 2: Purificação de samário.	
Figura I-12	Principais fases do processo de purificação de samário.	31

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA II- 1	Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L, a 25°C. Cloretos de TR adicionados: 10 g R ₂ O ₃ /L.	81
TABELA II- 2	Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração do carbonato de amônio, a 25°C. Cloretos de TR adicionados: 10 g R ₂ O ₃ /L	83
TABELA II- 3	Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura. Cloretos de TR adicionados:10g R ₂ O ₃ / L.	85
TABELA II- 4	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (1 mL) sobre o sistema La/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 26 mL. pH inicial: 8,85.	86
TABELA II- 5	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (5 mL) sobre o sistema La/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,40.	87
TABELA II- 6	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (1 mL) sobre o sistema Ce/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 26 mL. pH inicial: 9,24.	88
TABELA II- 7	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (4 mL) sobre o sistema Ce/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 29 mL. pH inicial: 9,54.	89
TABELA II- 8	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (5 mL) sobre o sistema Pr/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,45.	90
TABELA II- 9	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (9 mL) sobre o sistema Pr/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 34 mL. pH inicial: 9,69.	91
TABELA II- 10	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (5 mL) sobre o sistema Nd/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,57.	92
TABELA II- 11	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (9 mL) sobre o sistema Nd/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 34 mL. pH inicial: 9,85.	93
TABELA II- 12	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (5 mL) sobre o sistema Sm/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,52.	94
TABELA II- 13	Efeito da adição de NH ₄ OH concentrado (15 mL) sobre o sistema Sm/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 40 mL. pH inicial: 9,95.	95
TABELA II- 14	Solubilidade dos carbonatos de TR leves nos sistemas carbonato de amônio e hidróxido de amônio/carbonato de amônio. Cloretos de TR adicionados: 10 g R ₂ O ₃ / L. Temperatura ambiente (20 - 25°C).	96
TABELA II- 15	Variação da solubilidade do carbonato de lantânio em carbonato de amônio/hidróxido de amônio concentrado (25 mL), em função da concentração de lantânio. Adição de NH ₄ OH: 5 mL.	98
TABELA II- 16	Variação da solubilidade do carbonato de cério em carbonato de amônio/hidróxido de amônio, em função da concentração de cério. NH ₄ OH concentrado: 6 mL.	100
TABELA II- 17	Variação da solubilidade do carbonato de praseodímio em carbonato de amônio/hidróxido de amônio concentrado (25 mL), em função da concentração de praseodímio. Adição de NH ₄ OH: 9 mL.	102

TABELA II- 18	Varição da solubilidade do carbonato de neodímio em carbonato de amônio/hidróxido de amônio concentrado (25 mL), em função da concentração de neodímio. Adição de NH ₄ OH: 8 mL.	104
TABELA II- 19	Varição da solubilidade do carbonato de samário em carbonato de amônio/hidróxido de amônio (25 mL). Adição de NH ₄ OH: 10 mL.	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1	Varição do volume de solução padrão de TRCl ₃ 10g R ₂ O ₃ \ L adicionado ao carbonato de amônio (400g\L).	80
Figura II-2	Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração de carbonato de amônio. [TRCl ₃] = 10 g R ₂ O ₃ \ L.	82
Figura II-3	Solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura.	84
Figura II-4	Comparação dos volumes de solução padrão TRCl ₃ 10g R ₂ O ₃ /L nos sistemas (NH ₄) ₂ CO ₃ (400 g\L) e NH ₄ OH/(NH ₄) ₂ CO ₃ (400 g/L).	97
Figura II-5	Comportamento da solubilidade do carbonato de lantânio em função da concentração de lantânio no sistema NH ₄ OH / (NH ₄) ₂ CO ₃ .	99
Figura II-6	Comportamento da solubilidade do carbonato de cério em função da concentração de cério no sistema NH ₄ OH/(NH ₄) ₂ CO ₃ .	101
Figura II-7	Comportamento da Solubilidade do carbonato de praseodímio em função da concentração de praseodímio no sistema NH ₄ OH/(NH ₄) ₂ CO ₃ .	103
Figura II-8	Comportamento da Solubilidade do Carbonato de Neodímio em Função da Concentração de Neodímio no Sistema NH ₄ OH/(NH ₄) ₂ CO ₃ .	105
Figura II-9	Comportamento da solubilidade do carbonato de samário em função da concentração de samário no sistema NH ₄ OH/(NH ₄) ₂ CO ₃ .	107

CAPÍTULO III: Peróxicarbonatos de Terras Raras - Uma Nova Série de Compostos.

INTRODUÇÃO -----	110
PARTE EXPERIMENTAL -----	111
1- Ensaio preliminares / Observações -----	111

1.1- Peróxido de Lantânio -----	112
1.2- Peróxido de Cério -----	112
1.3- Peróxido de Praseodímio -----	112
1.4- Peróxido de Neodímio -----	113
1.5- Peróxido de Samário -----	113
1.6- Peróxido de Európio -----	113
1.7- Peróxido de Gadolínio -----	114
1.8- Peróxido de Disprósio -----	114
1.9- Peróxido de Hólmio -----	114
1.10- Peróxido de Érbio -----	115
1.11- Peróxido de Túlio -----	115
1.12- Peróxido de Itérbio -----	116
2- Peróxidos de Terras Raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm): Obtenção no Sistema H ₂ O ₂ / NH ₄ OH / (NH ₄) ₂ CO ₃ -----	118
2.1- Reagentes e materiais -----	118
2.2- Procedimento -----	119
3- Caracterização -----	120
3.1- Determinação gravimétrica dos óxidos totais -----	120
3.2 - Titulação das TR por Complexometria -----	120
3.3- Reconhecimento dos peróxidos de terras raras -----	120
3.4 - Determinação de oxigênio por iodometria -----	120
3.5 - Determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio -----	122
3.6- Espectro de absorção na região do infravermelho -----	122
3.7- Estudo termoanalítico -----	123
3.7.1- Curvas TG/DTG -----	123
3.7.2- Curva DSC -----	123
4- Resultados -----	123
4.1- Lantânio -----	123
4.1.1- Fórmula Mínima do Composto -----	123
4.1.2- Curvas TG/DTG: Atribuições -----	124

4.1.3- Curvas TG-DTG -----	125
4.2- Cério -----	126
4.2.1- Fórmula mínima do composto -----	126
4.2.2- Espectro de absorção na região infravermelho do peróxido de cério -----	126
4.2.3- Curvas TG e DTG : Atribuições -----	126
4.2.4- Curvas TG/DTG para o peróxido de cério -----	128
4.2.5- Curva DSC -----	130
4.3- Praseodímio -----	133
4.3.1- Fórmula mínima do composto- -----	133
4.3.2- Curvas TG-DTG :Atribuições -----	133
4.3.3- Curvas TG e DTG -----	134
4.4- Neodímio -----	136
4.4.1- Fórmula mínima do Composto -----	136
4.4.2- Atribuições: Curvas TG-DTG -----	136
4.4.3- Curvas TG-DTG -----	137
4.5- Samário -----	139
4.5.1- Fórmula mínima do composto -----	139
4.5.2- Espectro infravermelho do peróxido de samário -----	139
4.5.3- Curvas TG/DTG-Atribuições -----	141
4.5.4- Curvas TG/DTG -----	141
4.5.5- Curva DSC -----	143
COMENTÁRIOS -----	144
BIBLIOGRAFIA -----	149

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA III- 1	Cor dos peróxidos e óxidos de terras raras.	119
TABELA III- 2	Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de lantânio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.	124

TABELA III- 3	Resultados obtidos a partir das curvas TG-DTG do composto de lantânio sob atmosfera de ar sintético. Fórmula mínima: $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$.	124
TABELA III- 4	Dados analíticos do composto de cério obtido por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de cério em carbonato de amônio/hidróxido de amônio.	126
TABELA III- 5	Resultados obtidos a partir das curvas TG-DTG do composto de cério sob atmosfera de nitrogênio.	128
TABELA III- 6	Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de praseodímio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.	133
TABELA III- 7	Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de praseodímio sob atmosfera de ar sintético.	134
TABELA III- 8	Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de neodímio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.	136
TABELA III- 9	Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de neodímio, sob atmosfera de ar sintético.	137
TABELA III- 10	Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de samário/carbonato de amônio/Hidróxido de amônio.	139
TABELA III- 11	Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG (Fig. III-10) do composto de samário sob atmosfera de nitrogênio. Fórmula mínima: $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura iii-1	Curvas TG e DTG do peróxido de lantânio sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.	125
Figura III-2	Espectro de absorção do peróxido de cério na região do infravermelho.	127
Figura III-3	Curvas TG e DTG para a amostra de cério sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.	129
Figura III-4	Curva DSC da amostra de cério sob atmosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, no intervalo de temperatura 50 - 550°C .	130
Figura III-5	Curva DSC da amostra de cério sob atmosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, no intervalo de temperatura de 50 a 150°C .	131
Figura III-6	Curva DSC da amostra de Cério sob atmosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, no intervalo de temperatura de 220°C a 310°C .	132
Figura III-7	Curvas TG e DTG do peróxido de praseodímio sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.	135
Figura III-8	Curvas TG e DTG do peróxido de neodímio sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.	138
Figura III-9	Espectro de absorção do peróxido de samário na região do infravermelho.	140

Figura III-10	Curvas TG e DTG do peróxido de samário sob atmosfera dinâmica de N ₂ e razão de aquecimento de 10 ⁰ C/minuto, no intervalo de temperatura ambiente até 850 ⁰ C.	142
Figura III-11	Curva DSC do peróxido de samário sob atmosfera dinâmica de N ₂ e razão de aquecimento de 10 ⁰ C/minuto, no intervalo de temperatura de 50 a 550 ⁰ C.	143

CONCLUSÃO FINAL	-----	150
------------------------	-------	-----

PLANO FUTURO	-----	151
---------------------	-------	-----

CURRICULUM VITAE	-----	152
-------------------------	-------	-----

TERRAS RARAS: OBTENÇÃO DE PADRÕES ESPECTROQUÍMICOS, ESTUDO DOS CARBONATOS E SÍNTESE DOS PEROXICARBONATOS - UMA NOVA SÉRIE DE COMPOSTOS

RESUMO

Neste trabalho, os seguintes estudos serão tratados: I) Obtenção de óxidos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário para uso como padrões espectroquímicos; II) Comportamento dos carbonatos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm) em meio carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio; e III) Síntese e caracterização de peroxicarbonatos de terras raras - uma nova série de compostos.

I) Obtenção de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário para uso como padrões espectroquímicos.

Combinando-se as técnicas de precipitação fracionada e cromatografia de troca iônica em resina catiônica, EDTA como eluente, conseguiu-se obter óxidos de alta pureza (99,9 - 99,99%), com nível de impurezas similar ao dos padrões importados. Também o rendimento na obtenção destes óxidos foi alto ($\geq 80\%$).

Deu-se grande ênfase ao controle analítico para se certificar da qualidade dos cinco óxidos.

II) Comportamento dos carbonatos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm) em meio carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

Estudou-se a otimização da dissolução dos carbonatos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm) variando-se a concentração de carbonato de amônio e adicionando-se hidróxido de amônio ao meio, visando-se alcançar a solubilização máxima dos lantanídeos mencionados acima.

III) Síntese e caracterização dos peróxidos de terras raras - uma nova série de compostos.

Apresentam-se pela primeira vez os dados da síntese e caracterização dos peroxicarbonatos de terras raras, obtidos durante os trabalhos experimentais desta tese.

A partir da análise térmica (TG-DTG), procurou-se avaliar a estabilidade térmica, a estequiometria e propor um mecanismo para o processo de termodecomposição dos peroxicarbonatos de terras raras. Estes compostos foram obtidos por precipitação das correspondentes terras raras complexadas como carbonatos solúveis, aos quais adicionou-se água oxigenada. Fez-se uso da determinação do oxigênio ativo, determinação do óxido total por gravimetria, complexometria e a composição de C, H, N por microanálise. Também procurou-se o reconhecimento destes compostos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, para se estabelecer a correspondente estequiometria.

**RARE EARTHS: PREPARATION OF SPECTROCHEMICALLY PURE
STANDARDS, STUDY OF THEIR CARBONATES AND SYNTHESIS OF A NEW
COMPOUNDS SERIE - THE PEROXYCARBONATES.**

ABSTRACT

In this work the following studies are concerned: I) Preparation of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium oxides for use as spectrochemically pure standards; II) Behavior of the rare earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm) carbonates soluble in ammonium carbonate and mixture of ammonium carbonate/ammonium hydroxide, and III) Synthesis and characterization of rare earth peroxy carbonates - a new serie of compounds.

I) Preparation of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium oxides as spec pure standards.

Using both fraction precipitation and cationic ion exchange techniques, with EDTA as eluent, it was possible to obtain pure oxides (99,9 - 99,99%), whose impurities are in the same level as in the imported spec pure standards. The yield for the combined techniques was reasonable high ($\geq 80\%$). Emphasis was given to the analytical control to assure the purity of obtained oxides.

II) Behavior of rare earths (La, Ce, Pr, Nd, Sm) in ammonium carbonate and ammonium carbonate/ammonium hydroxide solutions.

A study was made for the optimization of the dissolution of light rare earth carbonates as function of the concentration of ammonium carbonate and ammonium carbonate/ammonium hydroxide mixture, searching the maximum solubilization of above mentioned lanthanides.

III) Synthesis and characterization of rare earths peroxydes - a new serie.

Data for the synthesis and characterization of the rare earths peroxy carbonates described for the first time in this work are presented and discussed.

With the aid of thermal analysis (TG-DTG) the thermal stability and the stoichiometric composition for the new compounds were established and a mechanism of thermal decomposition was proposed. The peroxy carbonate was prepared by the addition of hydrogen peroxyde to the complexed soluble rare earths carbonates. These studies included also the determinations of active oxygen, the total rare earth oxide by gravimetry and complexometry and the C, H and N contents by microanalysis. The new compounds were also investigated by infrared spectroscopy.

CAPÍTULO I

**OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE LANTÂNIO, CÉRIO, PRASEODÍMIO,
NEODÍMIO E SAMÁRIO PARA USO COMO PADRÕES
ESPECTROQUÍMICOS.**

OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE LANTÂNIO, CÉRIO, PRASEODÍMIO, NEODÍMIO E SAMÁRIO PARA USO COMO PADRÕES ESPECTROQUÍMICOS.

INTRODUÇÃO

Apresentam-se aqui os procedimentos desenvolvidos para a tecnologia de obtenção dos óxidos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário de elevada pureza e qualidade, adequados como padrões espectroquímicos.

Para a separação e purificação do cério, partiu-se dos cloretos mistos de terras raras, combinando-se as técnicas de precipitação fracionada e refino por cromatografia de troca iônica em resina catiônica. Separou-se o cério das demais terras raras no sistema $TRCl_3/NH_3/ar/H_2O_2$. Obteve-se um concentrado de CeO_2 da ordem de pureza de 90-95%, com rendimento da ordem de 95%. Transformou-se o precipitado dos hidróxidos em cloretos e estes foram percolados num leite de resina catiônica forte. Por troca iônica, conseguiu-se a obtenção de CeO_2 com pureza da ordem de 99,9%, também com alto rendimento ($\geq 90\%$).

Usou-se como solução de partida uma solução de cloretos de terras raras proveniente da dissolução de **carbonato de didímio** em meio clorídrico, com concentração de 10 g/L em R_2O_3 . Na preparação do óxido de lantânio, combinaram-se as técnicas de precipitação fracionada no sistema $TRCl_3/NH_3/ar/H_2O_2$ para a separação total do cério residual na solução de partida, e, posteriormente no sistema $TRCl_3/NH_3/ar$ para o enriquecimento do lantânio e finalmente refino por cromatografia de troca iônica. No enriquecimento, obteve-se um concentrado de La_2O_3 da ordem de 90%. Completou-se a purificação por troca iônica, obtendo-se um óxido de lantânio de pureza maior ou igual a 99,9%.

carbonato de didímio: Tabela I-2, página 12.

TR: Terras raras.

R_2O_3 : Óxidos totais de terras raras.

Obtiveram-se praseodímio, neodímio e samário a partir de frações de carbonatos mistos de terras raras enriquecidos nestes elementos. Usou-se somente a tecnologia de troca iônica com duas eluições sucessivas e EDTA como eluente. Na primeira eluição, obtiveram-se óxidos com pureza da ordem de 95%, de neodímio e praseodímio e 65% em samário. Na segunda eluição, conseguiu-se um óxido de praseodímio 99,9%, de neodímio 99,9% e de samário 99,9% com rendimento $\geq 80\%$.

Deu-se grande ênfase ao controle analítico para certificar-se da qualidade dos cinco óxidos, usando-se os métodos de espectrofotometria de absorção molecular, espectrometria de emissão com plasma de argônio, análise por ativação neutrônica e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivo.

FRACIONAMENTO DE TERRAS RARAS - BREVE REVISÃO

Procurou-se nesta breve revisão informar os progressos alcançados na área de fracionamento de terras raras no IPEN/CNEN/SP, assim como, mostrar a contribuição deste trabalho na continuidade da exploração desta área no Brasil.

Em 1965, Brill e colaboradores [1] publicaram o primeiro trabalho no IPEN tratando da separação individual dos elementos constituintes das terras raras, desenvolvendo um processo de obtenção de ítrio e terras raras pesadas a partir da monazita industrializada pela Orquima S/A. Nesta época, segundo Brill, o Brasil ocupava no mercado mundial das terras raras a posição de um exportador tradicional, em função dos seus grandes depósitos de areia monazítica. A capacidade instalada pela Orquima para o processamento da monazita em São Paulo permitia tratar 3000 toneladas anuais de minério. O consumo interno era pouco desenvolvido, e quase a totalidade das terras raras produzidas destinava-se à exportação. Brill e colaboradores

[1] usaram uma associação das técnicas de extração com solventes e troca iônica. Por extração com solventes, usando o ácido di-(2 etil-hexil)fosfórico, separaram as terras raras em dois grupos, leves (La, Ce, Pr, Nd e Sm) e pesadas ou terras raras ítricas (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm e Lu), extraíndo dos cloretos mistos de terras raras, de 6 a 8% de terras raras ítricas, conseguindo uma completa separação do ítrio. O método de separação pela técnica de extração com solventes foi estudado em uma bateria de misturadores-decantadores de vidro, em pseudo-contracorrente. As terras raras contidas no solvente foram transferidas para a fase aquosa e transformadas em cloretos. Esta fração pesada, em seguida, foi levada a um sistema de colunas de troca iônica, formado por duas colunas conectadas em série, cada uma com 3 cm de diâmetro e 92 cm de altura. As colunas foram preenchidas por resina catiônica forte, Dowex 50, 100-200 mesh. Na primeira coluna a resina foi usada na forma NH_4^+ . Todo o leito de resina na segunda coluna foi transformado para a forma Cu^{2+} . Este artifício de introduzir um íon retentor no processo de separação das terras raras por troca iônica, consistia já nesta época em um artifício usado na literatura por vários outros pesquisadores [2,3,4] que estudavam processos de separação de terras raras por troca iônica com ácido etilenodiamintetraacético (EDTA) como eluente. Ainda hoje, em países que se utilizam da técnica de troca iônica na separação de terras raras, o íon retentor é usado visando favorecer e melhorar a formação das bandas dos diversos íons a separar. No trabalho de Brill, as terras raras foram eluídas com solução amoniacal de EDTA na concentração de 10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$ e pH 8,45. Alguns resultados do trabalho de Brill e colaboradores [1] mostram a distribuição dos elementos na fração pesada contida na fase orgânica obtida na primeira etapa do processo por extração com solvente, o rendimento da extração nos três estágios usados e uma comparação desta fração pesada com a composição original.

Neste primeiro trabalho realizado no IPEN nota-se já a tendência da associação de técnicas com o objetivo de melhorar o rendimento na separação, haja visto que o baixo teor dos elementos pesados na monazita dificulta ou até inviabiliza a separação destes elementos, tornando-se necessárias etapas de enriquecimento. No trabalho de Brill, a técnica de extração com solventes foi usada como solução para o enriquecimento das terras raras pesadas. Na segunda etapa do trabalho, usando-se a técnica de troca iônica, foi conseguida 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%.

Poucas terras raras mudam facilmente de número de oxidação, adquirindo propriedades diferentes. A exploração deste fato permite algumas separações de grande utilidade. O cério (III) é facilmente oxidado a cério (IV), tornando-se mais facilmente hidrolizável que as outras terras raras, podendo ser então separado por precipitação seletiva. Em 1975, Umeda e Abrão [5] estudaram, em escala de laboratório, a separação do cério a partir dos cloretos mistos de terras raras por oxidação do cério (III) a cério (IV) com H_2O_2 e usando uréia à temperatura de $90^\circ C$ para favorecer a hidrólise do cério (IV). Nesta temperatura, a molécula de uréia se hidrolisa gerando NH_3 e CO_2 . O rendimento da precipitação do cério neste estudo alcançou 95%, com a pureza atingindo 90% em CeO_2 . Os autores encontraram que em temperaturas superiores a $90^\circ C$ a remoção do cério é completa, mas a coprecipitação de outras terras raras cresce com a temperatura. Na seqüência de estudos, agora a partir do filtrado do cério, enriquecido da ordem de 2 vezes com a precipitação do cério, Umeda e Abrão [6] prosseguiram na separação das demais terras raras, associando as técnicas de precipitação fracionada no sistema TR/uréia e troca iônica. No sistema TR/uréia conseguiram obter concentrados enriquecidos em lantânio, praseodímio, neodímio e samário. Em seguida, estes

concentrados foram tratados por troca iônica. Umeda e Abrão [6] usaram um sistema de troca iônica composto por duas colunas em série, com 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro, com resina Dowex X-8 (50 mesh). Também, na primeira coluna, usou-se a forma NH_4^+ e na segunda coluna a forma Cu^{2+} . Na eluição usou-se EDTA, pH 8,5. No trabalho estafante de recuperação do cobre e do EDTA na primeira grande fração composta pelo complexo Cu-EDTA usou-se o processo de recuperação de cobre com o uso de tiouréia, estudado por Abrão [7].

Em 1982, Queiroz, Sood e Abrão [8] descreveram um método para a separação de cério a partir dos cloretos mistos de terras raras no sistema $\text{NH}_4\text{OH}/\text{ar}/\text{H}_2\text{O}_2$. Uma série de experimentos foi realizada, visando o conhecimento das influências na variação de alguns parâmetros na precipitação do cério. Neste trabalho os seguintes estudos foram discutidos: 1- Concentração da solução de hidróxido de amônio, 2- pH da solução de cloretos de TR, 3- Temperatura, 4- Tempo e 5- Concentração da solução de terras raras. O método otimizado foi empregado durante o desenvolvimento desta tese para a obtenção de concentrado de CeO_2 com pureza de 90%, que serviu de insumo na obtenção de CeO_2 com pureza de 99,9%, usado como padrão nos vários estudos desta tese. A partir do filtrado empobrecido em cério e enriquecido de um fator 2 nas demais terras raras, explorou-se, também, a técnica de troca iônica. Neste caso, no entanto, procurou-se encontrar as condições de separação sem o artifício do uso de íon retentor. Foi significativa a comprovação de que o íon retentor, usado por muitos autores durante muitos anos, é completamente dispensável na obtenção de terras raras leves puras. Este fato, aliado ao uso de resinas iônicas comuns, usadas para o tratamento de água, significa enorme simplificação no fracionamento dos lantanídeos com relevante diminuição de custos. Usou-se nos experimentos um sistema de troca iônica com duas colunas de 100 cm de altura por 5 cm de diâmetro conectadas em série, preenchidas com resina tipo Bayer

S-100 (50-100 mesh) na forma NH_4^+ . Na eluição usou-se o sal de amônio do ácido etilenodiaminotetraacético, pH 3,5-4,5, como eluente. Mostra-se na Figura I-1 um experimento tipo da eluição de terras raras na ausência de íon retentor obtido por Queiroz, Sood e Abrão [8].

Queiroz e Abrão [9], em 1984, explorando a técnica de troca iônica na ausência de íon retentor, descreveram condições ótimas de eluição do neodímio e do lantânio, que em outro trabalho [8], haviam mostrado grande possibilidade de serem obtidos com pureza elevada por esta técnica. Neste trabalho, a altura da coluna de troca iônica foi aumentada para 3 metros. O sistema consistiu em 3 colunas de 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro conectadas em série. Na Figura I-2 mostra-se a eluição do neodímio e lantânio em um experimento tipo. A recuperação do neodímio e lantânio foi acima de 90% e a pureza, para os dois óxidos alcançou 99%. Usou-se como eluente uma solução de ácido etilenodiaminotetraacético na faixa de pH 3,5 - 4,0 e concentração 0,003 a 0,02 M.

Queiroz e Abrão [10] descreveram a obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica na ausência de íon retentor. Também neste trabalho foi usado um sistema composto por 3 colunas de 100 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro conectadas em série, contendo resina Bayer S100 (50-100 mesh) na forma NH_4^+ e fez-se a eluição com solução de EDTA em pH 3,5. Conseguiu-se a separação destes elementos com rendimento superior a 60% para o Sm_2O_3 e 80% para o Gd_2O_3 . Obtiveram-se os óxidos com pureza igual ou superior a 95%, em uma só operação de coluna. Na Figura I-3 mostra-se um dos experimentos tipo do estudo realizado.

Em 1989, Queiroz e Abrão [11] publicaram um resumo onde são analisados alguns aspectos do controle analítico das terras raras, apresentando-se

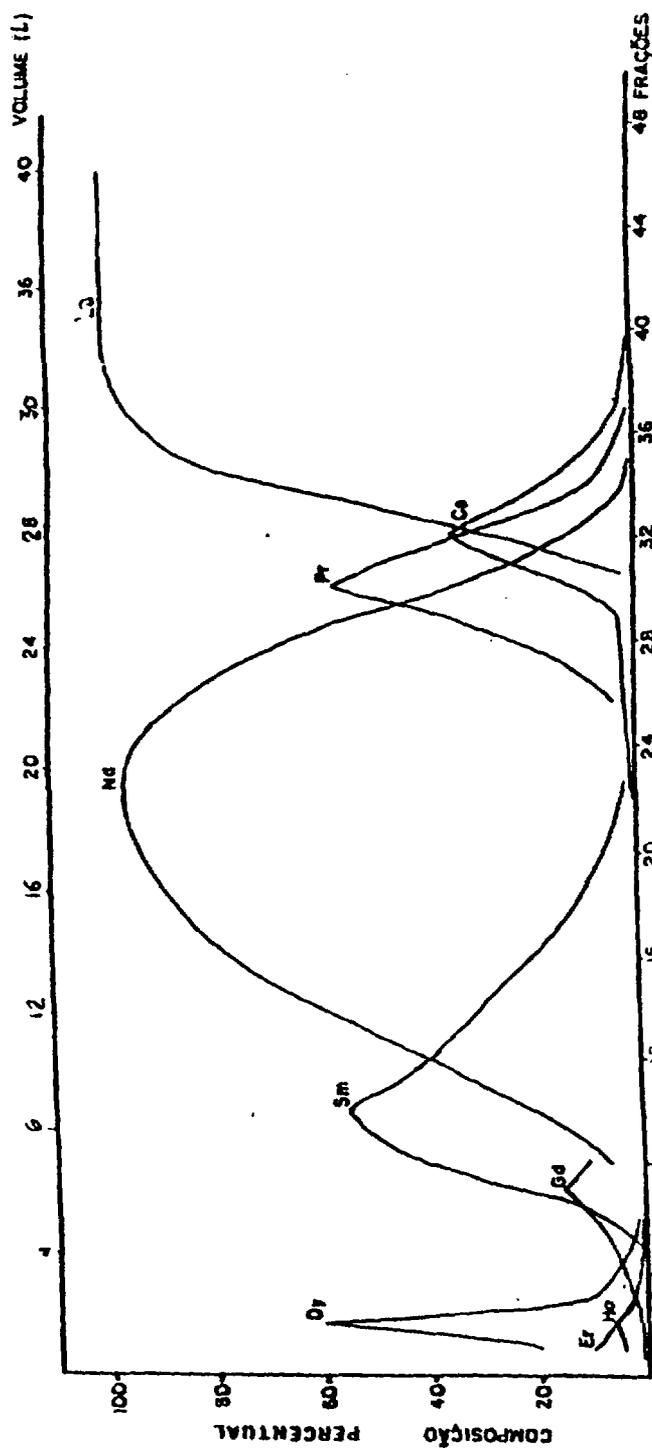


Figura I-1: Eluição de terras raras na ausência de íon retentor [8].

Vazão: 0,4 mL/cm²/minuto.

Eluente: EDTA, pH 4.

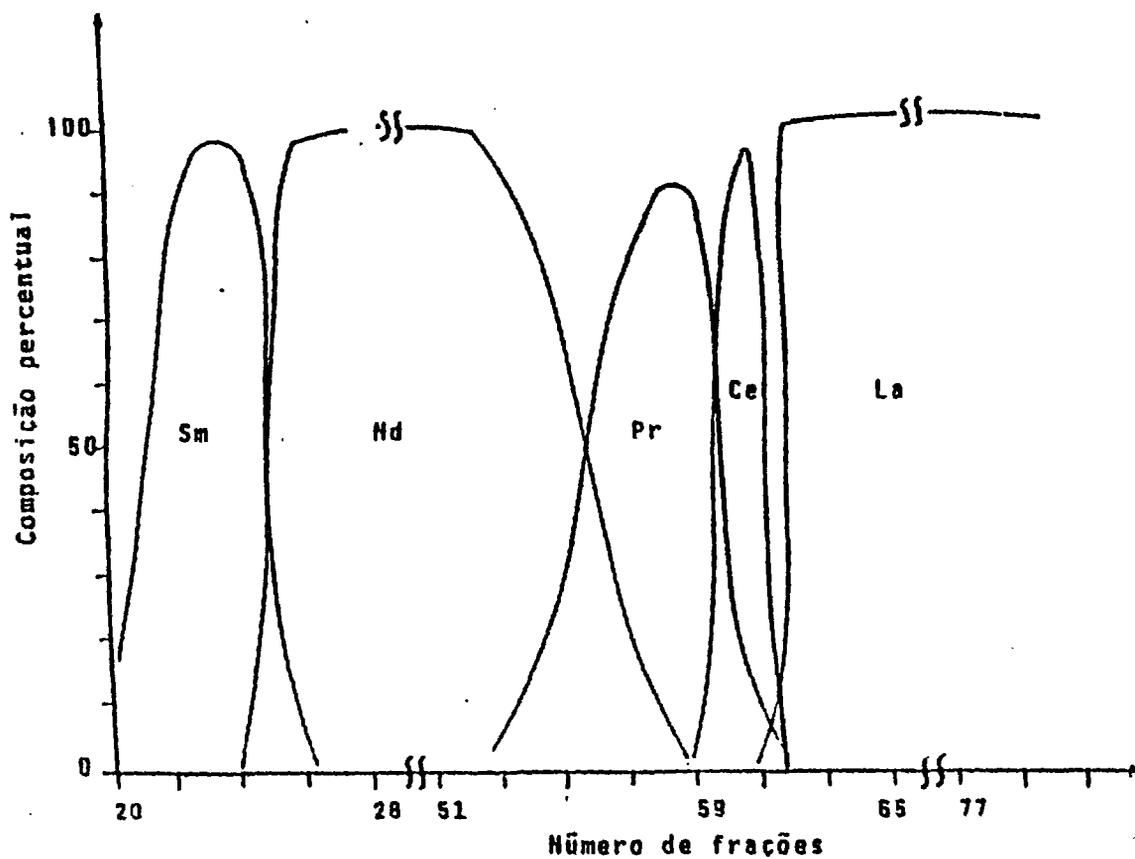


Figura I-2: Eluição de terras raras na ausência de íon retentor [9].

R_2O_3 : 320 gramas.

Eluente: EDTA (0,003-0,02M).

Vazão: 3 ± 2 mL/minuto.

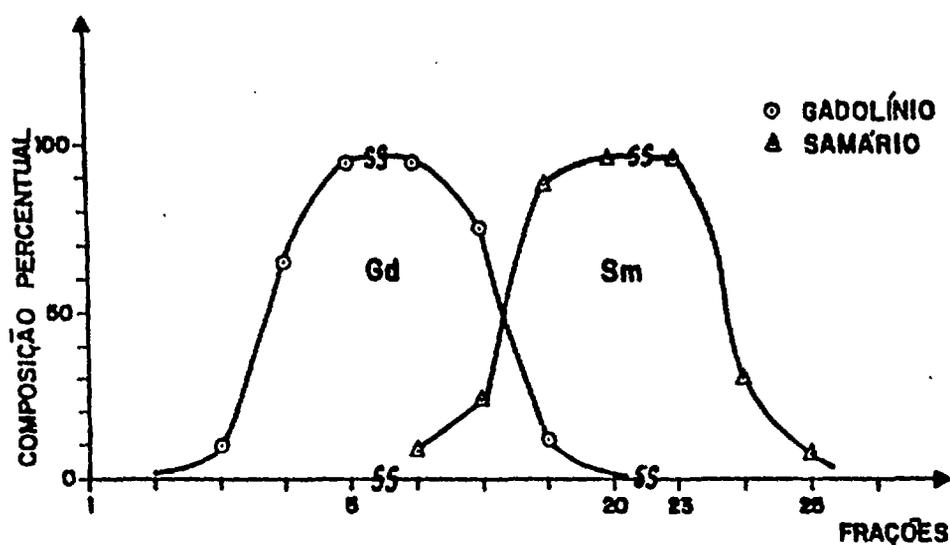


Figura I-3: Comportamento da eluição de 100 gramas de óxidos de terras raras na ausência de íon retentor [10].

Eluente: EDTA (0,001 a 0,01M), pH 3,5.

Eluição: $6 \pm 2,5$ mL/minuto.

uma revisão sucinta dos principais métodos de controle aplicados aos estudos de fracionamento, no IPEN/CNEN/SP, para a obtenção de óxidos de terras raras de alta pureza, visando o desenvolvimento de uma tecnologia própria. O controle analítico desenvolvido por Queiroz e Abrão [11] serviu como apoio importante para dar continuidade ao fracionamento das terras raras apresentado nesta tese. O controle analítico de terras raras com pureza acima de 99%, ainda, constitui-se em área relativamente pouco explorada, de difícil execução, especialmente no Brasil.

Retornando aos estudos de extração com solventes orgânicos, de muita importância para a obtenção de terras raras individuais, Ricci e colaboradores [12], em 1989, descreveram um estudo focalizando vários parâmetros do processo de fracionamento de carbonato de didímio em grupos de terras raras leves, médias e pesadas com ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D_2EHPA). Realizaram-se experimentos em batelada, pseudo-contra-corrente e operações contínuas em misturadores-decantadores de laboratório. O grupo de Ricci conseguiu obter um concentrado de ítrio 69%, correspondendo a um fator de concentração da ordem de 30 vezes para esse elemento.

PARTE EXPERIMENTAL .**I- Reagentes e Materiais .****- Cloretos Mistos de Terras Raras**

Mistura natural de todos os lantanídeos provenientes da industrialização da monazita brasileira.

Origem: Nuclemon, São Paulo. Apresenta-se na TABELA I-1 a distribuição das terras raras nos cloretos mistos de terras raras.

TABELA I-1

Composição média das terras raras nos cloretos mistos (monazita) [8].

ELEMENTO	% COMO ÓXIDO
Ce	47,0
La	24
Nd	18,5
Pr	4,5
Sm	3,0
Eu	0,055
Gd	1,0
Tb	0,1
Dy	0,35
Ho	0,035
Er	0,07
Tm	0,005
Yb	0,02
Lu	nd
Y	1,4

-Concentrado de Didímio ,

Na obtenção de lantânio e praseodímio usou-se esta fração empobrecida em cério, proveniente da industrialização da monazita, fornecida pela Nuclemon, São Paulo, apresentando a composição mostrada na TABELA I-2.

TABELA I-2

Composição média do carbonato de didímio [13].

Elemento	Óxido (%)
La	42-47
Ce	3-7
Pr	5-6
Nd	30-34
Sm	4-5
Gd	2-4
Y	1-3

-Concentrado de Neodímio .

O neodímio foi obtido a partir de uma fração enriquecida, também fornecida pela Nuclemon, cuja composição é apresentada na TABELA I-3.

TABELA I-3

Composição média do carbonato de neodímio [13].

Elemento	Óxidos (%)
Nd	85
Pr	9,5
Sm	2,5
La	1,0
Ce	1,0
Gd	0,5

-Concentrado de Samário .

Usou-se uma fração contendo 15% de Sm_2O_3 , também obtida da Nuclemon.

- Peróxido de Hidrogênio 30% PA (SYNTH).

- Hidróxido de amônio PA (MERK).

- Ácido clorídrico PA (MERK).

- Ácido nítrico PA (MERK).

- Ácido oxálico PA (CAAL).

- Ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) PA (SYNTH).

- Sal de amônio do EDTA: Preparou-se uma solução estoque de concentração 300 g/L em EDTA, dissolvendo-se o ácido com hidróxido de amônio.

- Resina catiônica S-100 Bayer, 50-100 mesh, usada na forma amônio.

2- Procedimento .

2.1- Obtenção de lantânio de alta pureza para uso como padrão espectroquímico.

2.1.1-Tratamento da fração do carbonato de didímio .

Dissolveu-se o carbonato de terras raras em HNO_3 1:1, adicionando-se controladamente, em pequenas porções, o carbonato ao ácido, a quente, sob agitação constante. Terminada a dissolução, filtrou-se para a separação de algum insolúvel e determinou-se a concentração total das terras raras por gravimetria [8,11], via oxalato e calcinação a óxido.

2.1.2- Separação de cério a partir de cloretos de didímio ,

Separou-se o cério na mistura dos nitratos de terras raras por precipitação hidrolítica do Ce(IV) com adição controlada e simultânea de H_2O_2 e NH_3 , sob agitação [8]. O cério (III) é oxidado a cério (IV) pela adição de peróxido de hidrogênio. O cério (IV) formado hidroliza e precipita. A acidez liberada na hidrólise é neutralizada fazendo-se passar pela solução um fluxo de amônia. Neste experimento usou-se solução de nitratos de TR de concentração 100 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$ e pH 6 . Elevou-se a temperatura da solução a 60°C , iniciando-se então o gotejamento do peróxido de hidrogênio 30%. Gerou- se um fluxo de amônia (NH_3) pela passagem controlada de ar comprimido na solução de hidróxido de amônio. Terminada a precipitação do cério, observada periodicamente para saber se a reação estava completa, separou-se o precipitado por filtração. No precipitado determinou-se o teor de cério e a taxa das outras terras raras arrastadas por coprecipitação.

2.1.2.1- Sistema usado na separação do cério/lantânio .

Apresenta-se na Figura I-4 o sistema (TR/H₂O₂/ar/NH₄OH), usado na separação do cério a partir de nitratos e cloretos mistos de terras raras, otimizado em trabalho anterior [8,13].

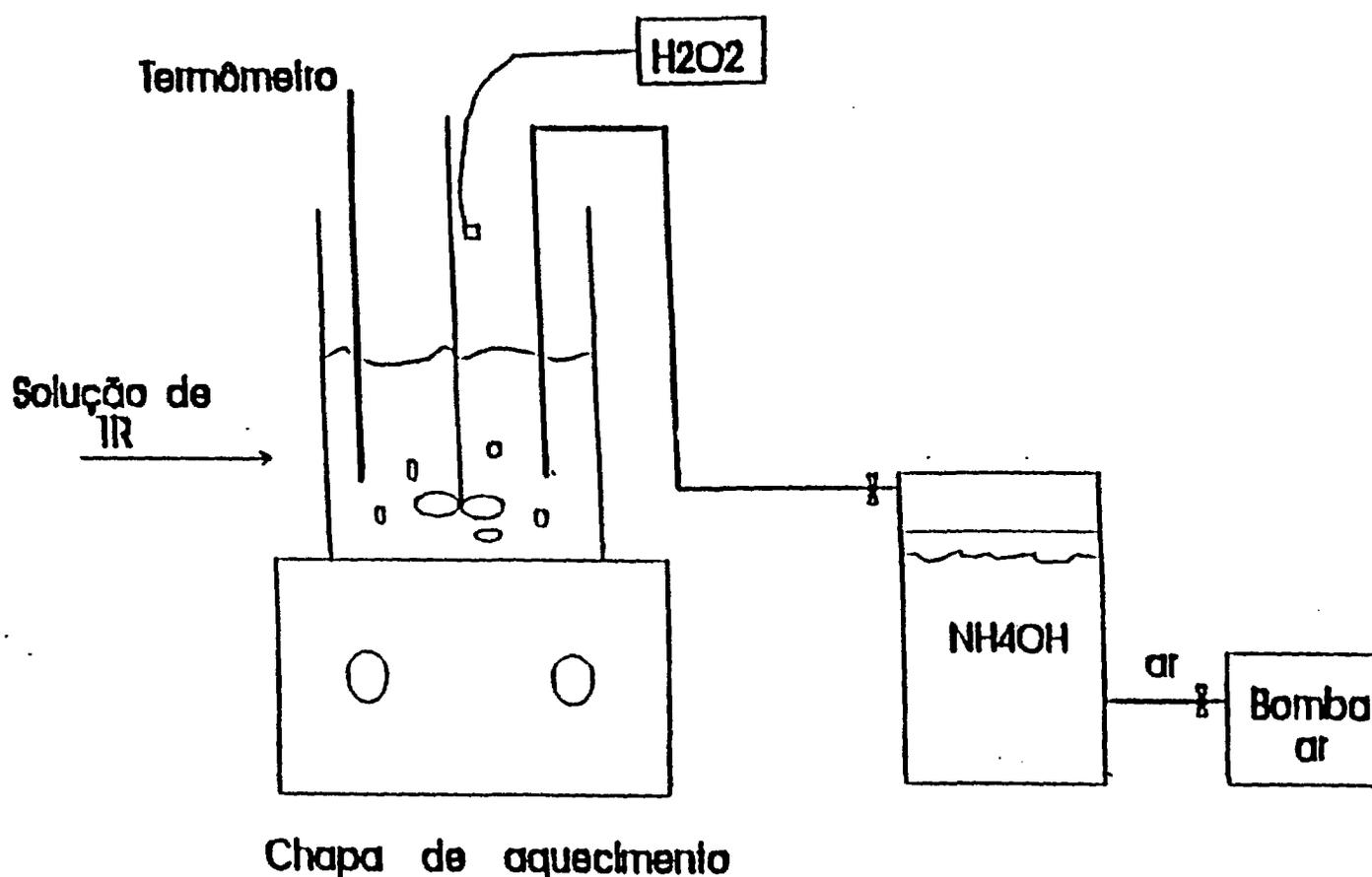


Figura I-4: Sistema de separação de cério (IV).

2.1.3- Enriquecimento do lantânio.

Com o filtrado proveniente da separação do cério (descrito no item 2.1), procedeu-se ao enriquecimento do lantânio, usando-se a mesma técnica que para o cério, mas sem a adição de peróxido de hidrógeno. Obtiveram-se várias frações, separadas após períodos que variaram de 2 a 4 horas de precipitação. Usou-se fluxo de NH_3 obtido pelo arraste de ar comprimido através de solução NH_4OH M. Obteve-se, em cada fração, aproximadamente 27 gramas de óxido com teor de 95% em La_2O_3 , a ser usado posteriormente, após dissolução em HCl , para a purificação final por cromatografia de troca iônica.

2.1.3.1- Sistema usado no enriquecimento do lantânio.

Separado o cério, o filtrado foi tratado no mesmo sistema mostrado na Figura I-4, sem a adição de peróxido de hidrogênio. Fez-se o controle do tempo de reação, suficiente para o enriquecimento da ordem de 95% em La_2O_3 .

2.1.4- Purificação final do lantânio.

A partir dos concentrados de La_2O_3 95%, preparou-se a solução carga de cloreto de lantânio impuro $10\text{g R}_2\text{O}_3/\text{L}$, que foi percolada em um sistema de troca iônica com capacidade para até 500 gramas de R_2O_3 . Apresenta-se na Figura I-5 o esquema para o sistema de troca iônica usado na purificação final do lantânio. Usou-se um conjunto de quatro colunas de acrílico em série. Cada coluna mediu 100 cm de altura x 5 cm de diâmetro, com leito de resina catiônica tipo forte, S-100 (Bayer), 50-100 mesh.

Condições de eluição e balanço de massa na obtenção do óxido de lantânio $\geq 99,9\%$ são apresentados na TABELA I-4, página 38. Também

na Tabela I-5, página 39, apresentam-se os resultados da determinação de TR-impurezas no La_2O_3 . Na TABELA I-6, página 40, mostram-se os resultados das análises de impurezas de TR no $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$, realizados por Sarkis [16], em estágio na Universidade de Londres, Inglaterra, por espectrometria de massa com plasma de argônio.

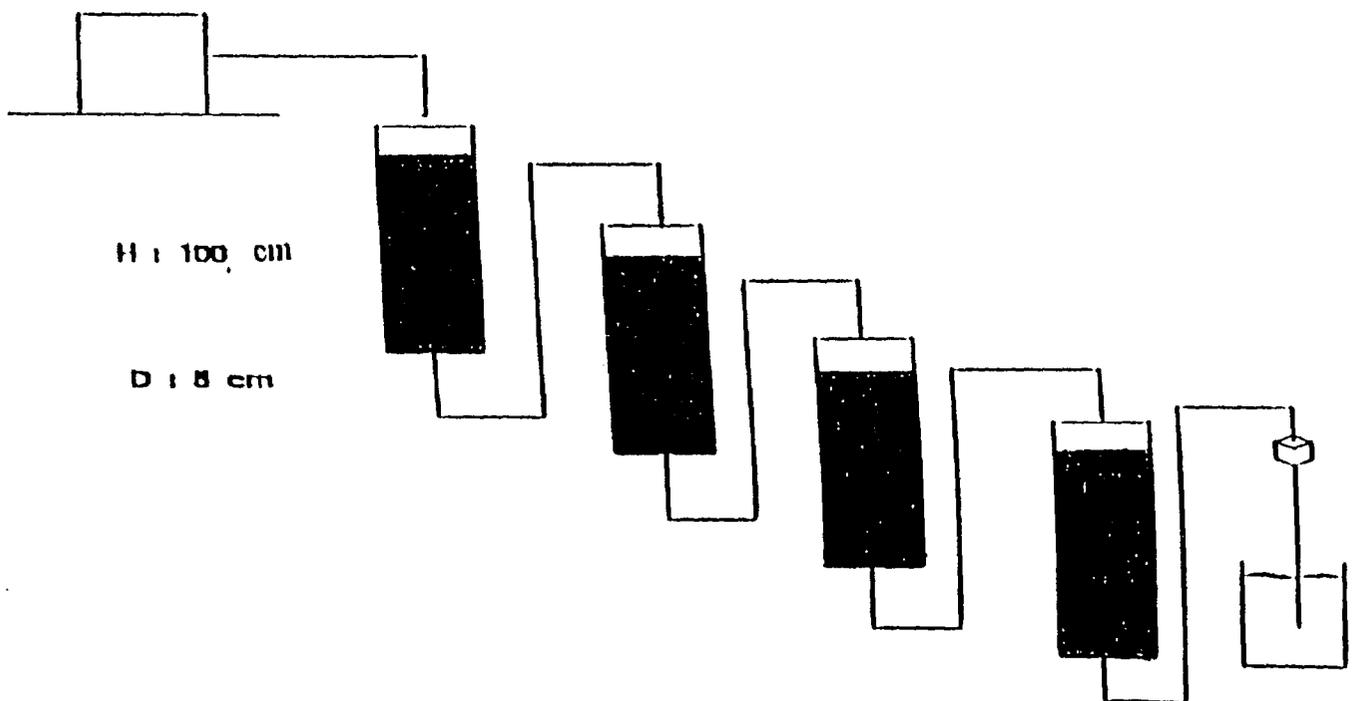


Figura I-5: Sistema de troca iônica.

2.1.5- Principais fases na obtenção de $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$.

Apresenta-se na Figura I-6 um diagrama de blocos com as principais fases dos processos de fracionamento e purificação de lantânio a partir de carbonatos mistos de terras raras empobrecido em cério.

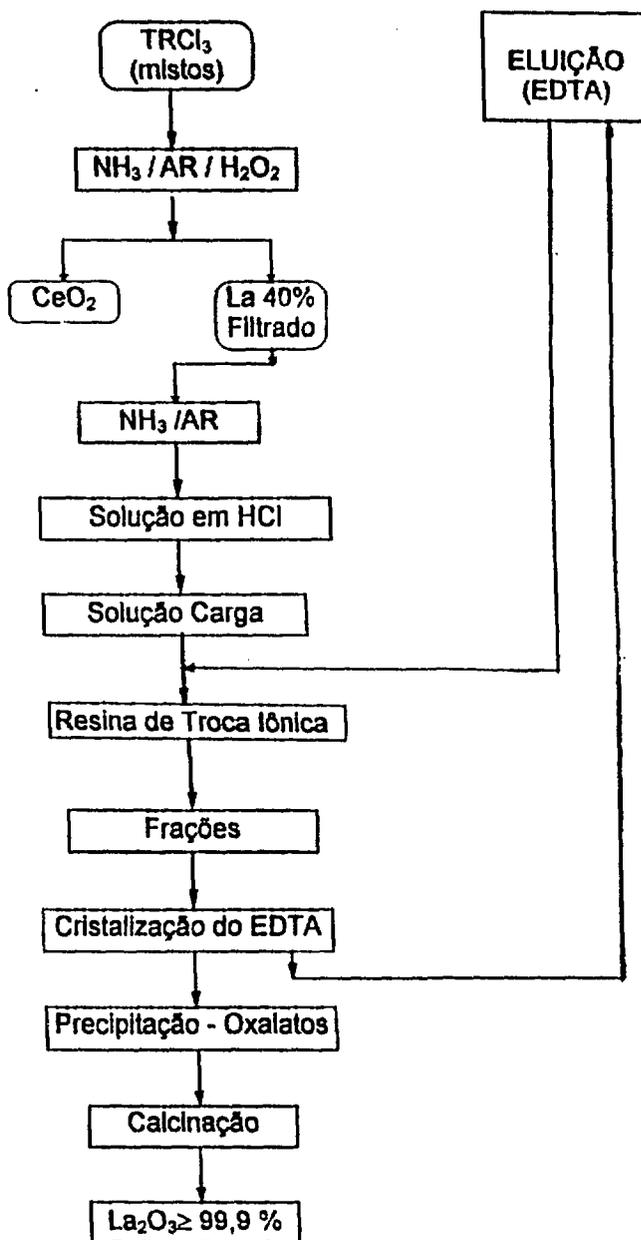


Figura I-6: Principais fases do processo de purificação de lantânio.

2.2- Obtenção de cério de alta pureza para uso como padrão espectroquímico.

2.2.1- Separação do Cério a partir dos Cloretos Mistos de Terras Raras.

A separação do cério foi realizada diretamente na solução de cloretos mistos de terras raras.

Usaram-se três litros de solução de cloretos mistos de terras raras de 100 g de R_2O_3/L , a pH 4. Elevou-se a temperatura da solução e manteve-se a mesma a $60^{\circ}C$, iniciando-se o gotejamento de peróxido de hidrogênio 30%, na vazão de 0,2 mL/minuto. Passou-se pela solução um fluxo de amônia, gerado pela passagem de ar comprimido numa solução de NH_4OH M. A cada 4 horas, separou-se o precipitado do filtrado por filtração a vácuo, dissolvendo-se, em seguida, com HCl 1:1, a quente, estocando as soluções de cloreto de cério para tratamento por troca iônica.

2.2.1.1- Sistema usado na separação do cério.

Usou-se o mesmo sistema mostrado na Figura I-4. Neste caso, no entanto, a solução de terras raras usada apresentou um teor de 47% em CeO_2 (TABELA I-1, página 11).

2.2.2- Purificação final do cério .

A partir da solução de cloreto de cério 90% em CeO_2 , obtida no item 2.2.1, preparou-se outra solução por diluição com água desionizada, de concentração 10 g R_2O_3/L , que, então, foi percolada no sistema de troca iônica, o mesmo usado na purificação final do lantânio, e apresentado na Figura I-5 (página 17).

2.2.3- Principais fases na obtenção de $\text{CeO}_2 \geq 99,9\%$.

Apresenta-se na Figura I-7 um diagrama de blocos com as principais fases dos processos de fracionamento e purificação do cério a partir de cloretos mistos de terras raras (TABELA I-1, página 11).

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

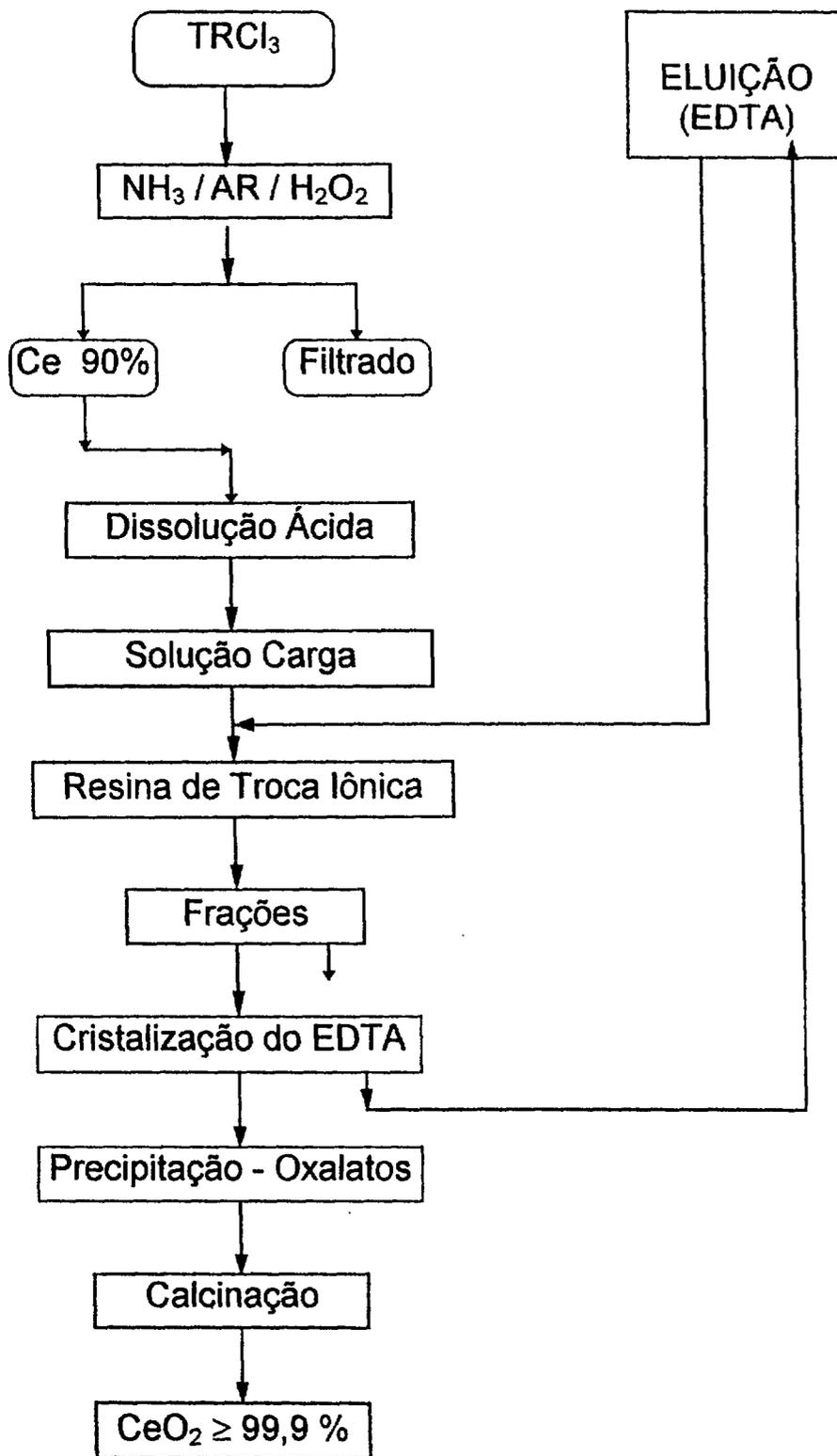


Figura I-7: Principais fases do processo de purificação do cério.

2.3- Obtenção de praseodímio de alta pureza para uso como padrão espectroquímico.

No trabalho de obtenção de praseodímio para uso como padrão espectroquímico, ampliou-se a escala de trabalho para até 10 kg de óxidos de terras raras. Usou-se o carbonato de didímio (TABELA I-2, página 12) como material de partida. O carbonato de didímio transformado em cloreto é percolado no sistema de troca iônica com 4 colunas de acrílico de 300 cm de altura por 12 cm de diâmetro, em série, com leito de resina catiônica forte, S-100 (Bayer), 50-100 mesh. Obteve-se um concentrado de praseodímio com pureza da ordem de 95% e rendimento acima de 90%, que foi novamente tratado por troca iônica, obtendo-se, então, $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \geq 99,9\%$, com rendimento da ordem de 80%. As condições de eluição são apresentadas na TABELA I-10(página 45).

2.3.1- Tratamento da fração de carbonato de didímio.

Dissolveu-se o carbonato de didímio em ácido clorídrico 1:1, de modo a se ter uma solução de cloretos de TR contendo 10 kg em R_2O_3 . Controlou-se a concentração das TR na dissolução do carbonato (50 g/L em R_2O_3) por análise gravimétrica [8,11]. Diluiu-se a solução para 200 litros com água desmineralizada.

2.3.2- Enriquecimento do praseodímio.

Aos 200 L de solução de cloretos de TR preparada no item anterior, adicionou-se uma solução de sal de amônio do EDTA, sob agitação constante, de modo a se ter complexação da ordem de 15% das terras raras, ajustando-se, então, a pH 3,5. Percolou-se, então a mistura da solução de cloretos mistos de TR com o EDTA no sistema troca iônica (ver Figura I-8, página 24). Após

a sorção das terras raras leves, lavou-se a resina com água desmineralizada até a lavagem não apresentar mais terras raras. Para acompanhar a saída das TR complexadas com EDTA fizeram-se testes com ácido oxálico - precipitado de oxalatos de TR. Toda lavagem contendo as TR complexadas foi tratada com ácido nítrico e ácido oxálico para a recuperação das terras raras. Denominou-se FRAÇÃO 1 as terras raras não adsorvidas pela resina. Após lavagem da resina, eluíram-se as terras raras com solução de sal de amônio do EDTA. Obtiveram-se concentrados da ordem de 95 % em Pr_6O_{11} , com rendimento de 90%.

2.3.2.1- Sistema usado no enriquecimento do praseodímio .

Obteve-se um concentrado de Pr_6O_{11} com pureza da ordem de 95%, a partir do carbonato de didímio (5-6% em Pr_6O_{11} , TABELA I-2, página 12) em sistema de troca iônica com capacidade de carga de até 10 kg de óxidos mistos, cujo diagrama de blocos está na Figura I-8.

2.3.3- Purificação final do praseodímio.

A partir do concentrado de praseodímio 95%, obteve-se Pr_6O_{11} $\geq 99,9\%$. Usou-se um sistema de troca iônica similar ao apresentado na Figura I-5 (página 17). Eluiu-se o praseodímio com solução de EDTA 0,01 M, pH 4,0.

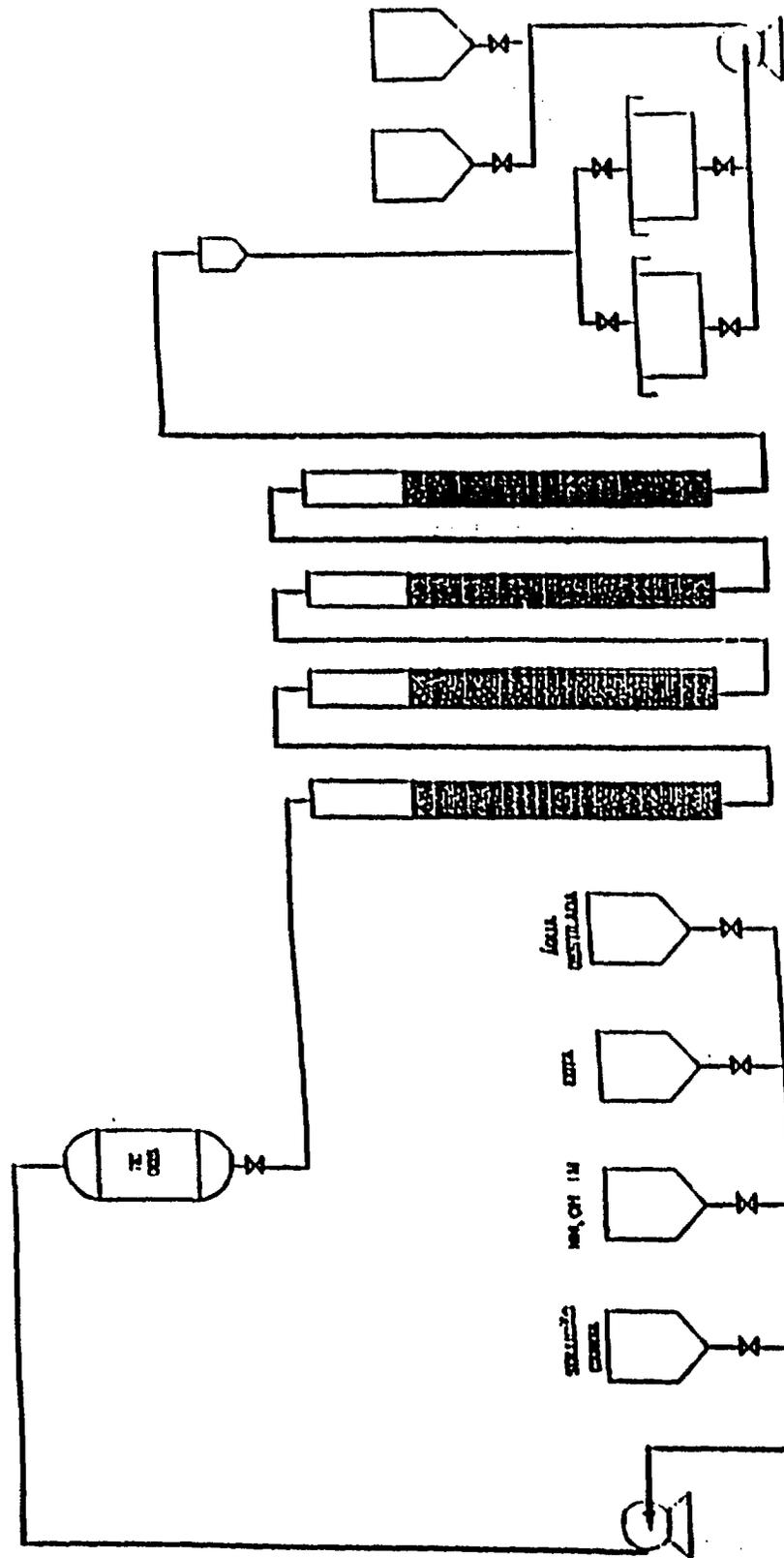


Figura I.8: Unidade de enriquecimento de praseodímio por troca iônica
 - Campanha 10 kg de R₂O₃ (carbonato de didímio).

2.3.4- Principais fases de obtenção de $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \geq 99,9\%$.

Apresenta-se na Figura I-9 o diagrama de blocos com as principais fases da purificação do praseodímio.

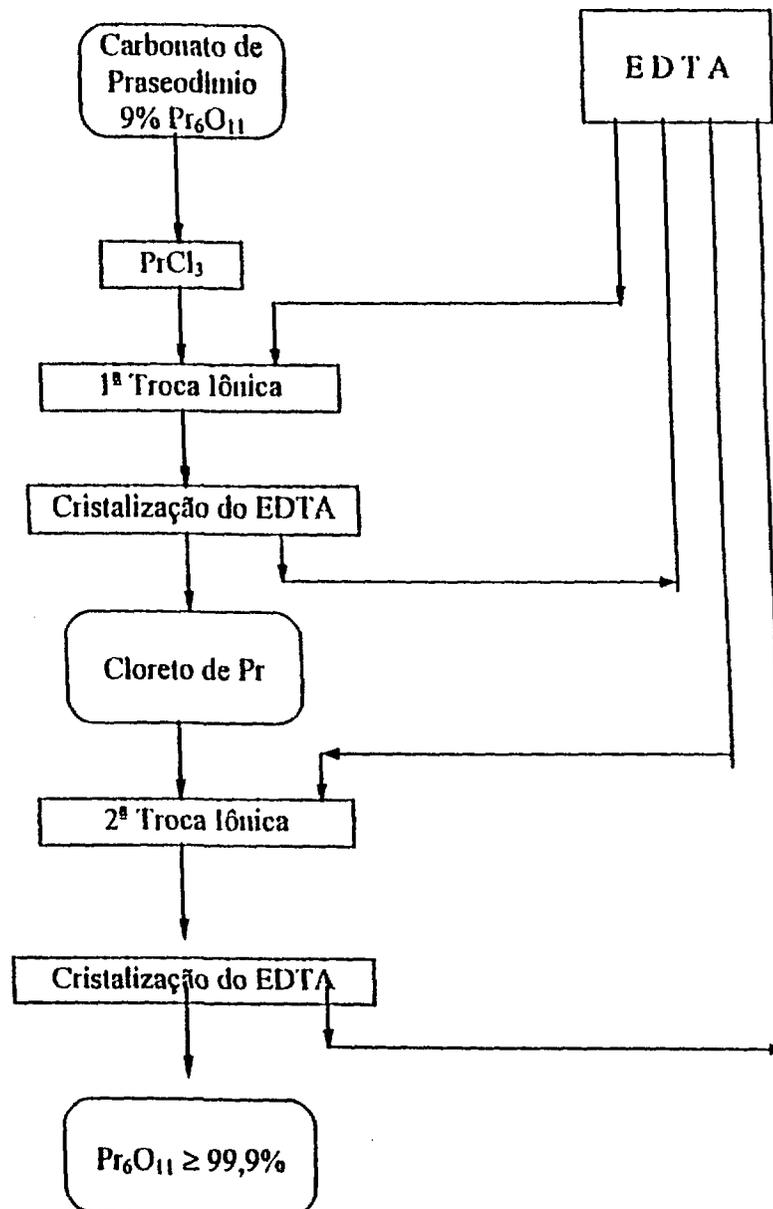


Figura I-9: Principais fases do processo de purificação do praseodímio.

2.4- Obtenção de neodímio de alta pureza para uso como padrão espectroquímico.

2.4.1- Tratamento da fração de carbonato de neodímio.

Dissolveu-se o carbonato de neodímio (TABELA I-3, página 13) com ácido clorídrico 1:1, adicionando-se controladamente, em pequenas porções, o carbonato sobre o ácido, a quente, sob agitação constante. Terminada a dissolução, filtrou-se para a separação de algum insolúvel e determinou-se a concentração total das terras raras por gravimetria [8,11], via oxalato e calcinação a óxido.

2.4.2- Enriquecimento do neodímio.

Diluiu-se o filtrado do item anterior para se ter uma solução de cloretos de TR na concentração de 10 g/L em R_2O_3 , ajustando-se o pH a 2. Fez-se a carga em sistema de colunas similar ao mostrado na Figura I-5 (página 17), com vazão de 6 mL/minuto, lavando-se depois a resina com água desmineralizada. Em seguida, procedeu-se a eluição com EDTA amoniacal. Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxido de neodímio 95% são apresentados na TABELA I.11.(página 46).

2.4.3- Purificação final do neodímio.

A partir do concentrado de neodímio 95%, obteve-se $Nd_2O_3 \geq 99,9\%$. Também aqui usou-se um sistema de troca iônica similar ao apresentado na Figura I-5 (página 17), desta vez com 5 colunas em série. Procedeu-se conforme descrito no item 2.4.2. Na TABELA I-12 (página 47) apresenta-se o comportamento da eluição do neodímio na segunda operação colunar. Na TABELA I-13 da página 48 mostra-se o controle analítico pela análise por ativação neutrônica em uma mistura

de frações (12-24) de Nd_2O_3 purificado. Na TABELA I-14 (página 49) apresentam-se os dados de impurezas de TR por ICP-MS obtidos para várias amostras de Nd_2O_3 .

2.4.4- Principais Fases na Obtenção do $\text{Nd}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$.

Apresenta-se na Figura I-10 o diagrama de blocos com as principais fases de purificação do neodímio.

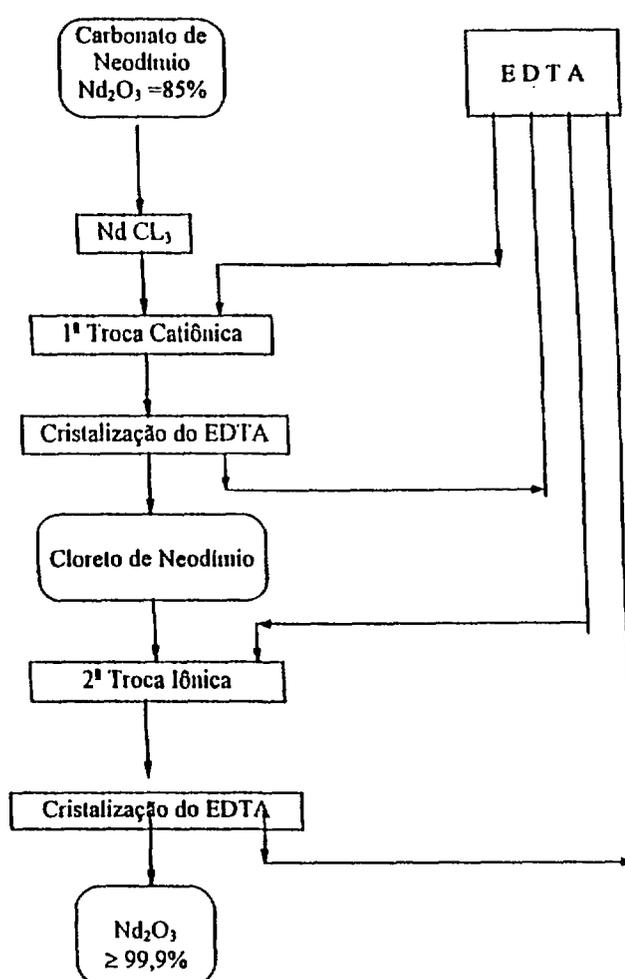


Figura I-10: Principais fases no processo de purificação do neodímio.

2.5- Obtenção de samário de alta pureza para uso como padrão espectroquímico .

Aqui, montou-se um sistema de troca iônica para pequena produção de samário a partir de carbonatos mistos de TR com teor de 17% Sm_2O_3 , gentilmente cedidos pela Nuclemon.

2.5.1- Tratamento da fração do carbonato de samário.

Procedeu-se da mesma forma que para o neodímio (item 2.4.1, página 26). Preparou-se uma solução com 2,5 kg de óxidos mistos e na concentração de 10 g/L.

2.5.2- Enriquecimento e purificação final do samário.

Também aqui, procedeu-se como para o neodímio (ver item 2.4.2 na página 26). Obtiveram-se frações de samário que variaram de 20% a 93,5% em Sm_2O_3 no primeiro tratamento com EDTA. Na mistura destas frações obteve-se um concentrado de samário de 65% em Sm_2O_3 , que tratado em um segundo sistema de troca iônica com EDTA atingiu a pureza de 99,9% em Sm_2O_3 .

Processo Simplificado

1- Sm_2O_3 (17%) → troca iônica → Sm_2O_3 (65%)

2- Sm_2O_3 (65%) → troca iônica → Sm_2O_3 (≥ 99,9%)

Na TABELA I-15 (página 50) apresentam-se as condições de eluição e a distribuição do Sm_2O_3 para um experimento tipo na obtenção de Sm_2O_3 65%, obtido na primeira operação colunar, a partir de 2,5 Kg de concentrado de óxido de TR 17% em Sm_2O_3 .

Na TABELA I-16 (página 51) mostram-se as condições de eluição e distribuição do Sm_2O_3 para 200 gramas de concentrado de Sm_2O_3 65%.

Na TABELA I-17 (página 53) apresentam-se os resultados da determinação de TR-impurezas no óxido de samário 99,9% obtido na purificação final.

2.5.2.1- Sistema usado no enriquecimento e na purificação do samário.

Na Figura I-11, página 30, apresenta-se o sistema semi-piloto usado para o trabalho de enriquecimento e purificação do samário. No sistema de troca iônica 1, que foi chamado de sistema de enriquecimento, obteve-se Sm_2O_3 65%. No sistema de troca iônica 2, o óxido de samário alcançou 99,9% de pureza.

2.5.3- Principais fases na obtenção de $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 99,9$ %.

Apresenta-se na Figura I-12, página 31, um diagrama de blocos com as principais fases na obtenção do $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 99,9$ %.

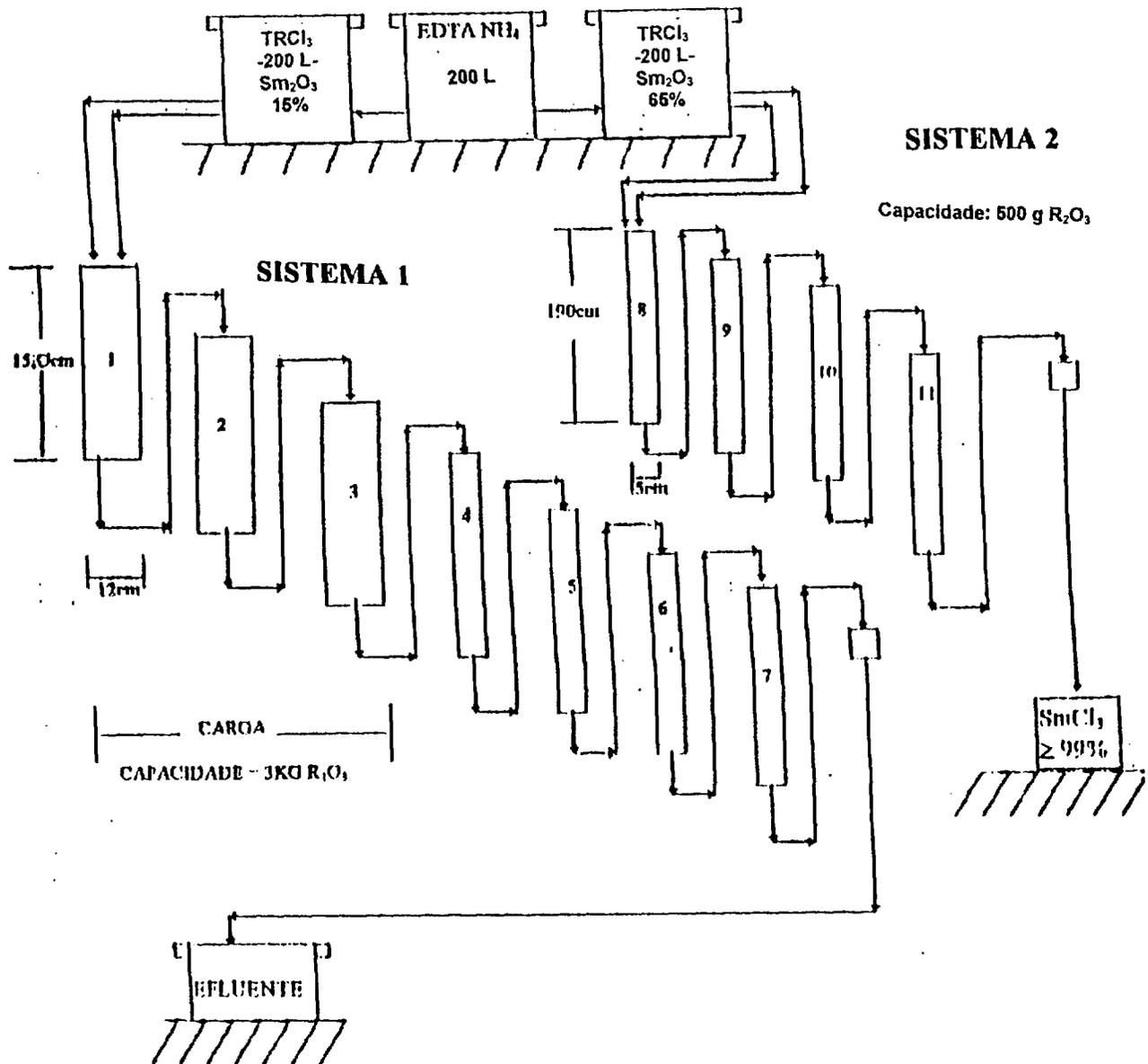


FIGURA I-11: Sistema semi-piloto de produção de samário.

Sistema 1: Enriquecimento.

Sistema 2: Purificação.

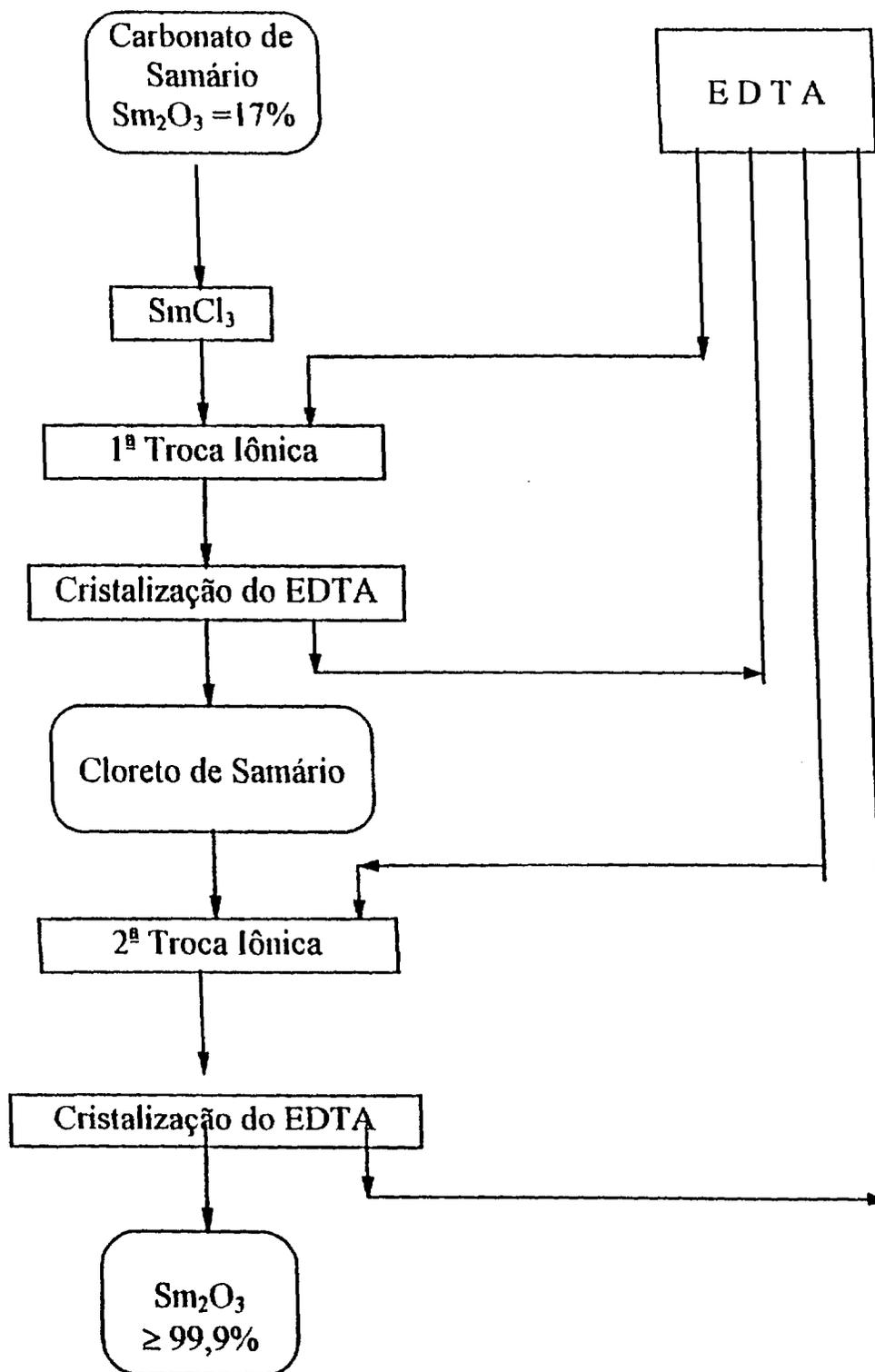


Figura I-12: Principais fases do processo de purificação de samário.

3- Caracterização Analítica ,

3.1- Controle analítico durante a obtenção de CeO₂ 90%.

Durante os experimentos de separação do cério por precipitação hidrolítica, acompanhou-se a evolução da separação usando-se um teste simples para o cério. A uma pequena alíquota do filtrado adicionava-se NH₄OH 1:1 até o início da precipitação dos hidróxidos, a quente, e, então, gotas de H₂O₂: uma coloração amarelo-laranja indicava a presença do cério. O teste é muito sensível e o próprio operador se sente seguro durante o experimento aplicando este simples ensaio.

O precipitado de cério, Ce(OH)₄, foi separado por filtração a vácuo. Porções do precipitado foram transformadas em óxidos, em mufla, a 600^oC, por 4 horas, e, então, procedeu-se à determinação do cério por iodometria. Alíquotas do filtrado, empobrecido em cério, cuja solução foi levada a volume conhecido em balão volumétrico, foram evaporadas e retomadas com HNO₃ 1:1 e novamente evaporadas. Retomaram-se os nitratos com água desmineralizada, e precipitaram-se as terras raras com ácido oxálico, a quente. Calcinou-se o oxalato a 900^oC, em mufla, durante 2 horas. Esfriou-se em dessecador e pesou-se. Desta maneira, realizou-se o balanço de massa da pequena produção experimental de cério com pureza de 90% em CeO₂. Por iodometria, a partir do óxido proveniente do filtrado do cério, determinou-se o cério no filtrado. O método utilizado neste trabalho para a determinação do cério por iodometria, incluindo padronização de reagentes, foi descrito em trabalho desenvolvido anteriormente (8,11).

3.2- Controle durante a obtenção de La_2O_3 95%.

Nos experimentos de enriquecimento de lantânio, calcinou-se cada precipitado em mufla, a 900°C , durante 2 horas. Esfriou-se em dessecador e pesou-se. Desta maneira, obteve-se o balanço de massa do experimento. Para o acompanhamento da distribuição das terras raras nos vários precipitados, incluindo o concentrado final de La_2O_3 95%, fez-se extenso uso da técnica ICP, usando-se métodos já padronizados no IPEN/CNEN/São Paulo [14].

3.3- Controle durante a obtenção de Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} e Sm_2O_3 .

Fez-se extenso uso da técnica de espectrofotometria de absorção molecular [8,9,11].

Dissolveram-se os óxidos em HCl 1:1, a quente. Evaporaram-se as soluções até a secura e redissolveram-se em água destilada, levando-se ao volume desejado. Usou-se uma massa de cerca de 0,2 gramas de óxido para 10 mL de solução. Realizaram-se as medidas em celas de vidro de 10 mm de caminho óptico para a leitura de transmitância do neodímio (573,5 nm) e praseodímio (442 nm) e de 20 mm de caminho óptico para o samário (399.5 nm).

3.4- Controle aplicado durante os experimentos de fracionamento das terras raras.

Durante os experimentos de fracionamento por cromatografia nas colunas de resina catiônica, separou-se o EDTA de cada fração por cristalização do

ácido livre (EDTA) acidificando-se o eluído com ácido clorídrico até pH 1. Separou-se o EDTA por filtração. Alíquotas dos filtrados foram transformadas sequencialmente em oxalatos e óxidos. Controlou-se assim, em todos os experimentos, o balanço de massa.

Na fase de purificação final, quando os óxidos atingiram 99,9 e 99,99%, a simples inspeção visual do óxido já era uma indicação de sua pureza. No caso do óxido de lantânio, que é branco, quando puro, se impurificado com cério, provável contaminante neste trabalho de purificação por troca iônica, por ser o cério o elemento eluído antes do lantânio, adquire um colorido levemente amarelado. No caso de contaminação também por praseodímio, o óxido de lantânio fica levemente castanho. O óxido de cério de alta pureza é creme, bem claro. Quando está contaminado com praseodímio, que é o elemento adjacente ao cério e eluído primeiro, é marron (tijolo), que vai clareando até a cor creme, com a saída da cauda de praseodímio. A contaminação do cério pelo lantânio não é visualizada, porque o lantânio é branco. No entanto, como é visto na Figura I-2, página 8, a resolução do cério e do lantânio é ótima no processo desenvolvido por troca iônica neste trabalho, não deixando cauda de lantânio no cério. O óxido de praseodímio é preto; contaminações de praseodímio no cério geram um tom levemente castanho no CeO_2 . O óxido de neodímio é azul; se contaminado com praseodímio também muda a tonalidade para castanho ou tijolo. Se está contaminado com samário o tom azul torna-se cinzento. O óxido de samário é amarelado.

3.5- Determinação de impurezas de terras raras em óxidos de terras raras de alta pureza.

Os óxidos obtidos pelo trabalho de purificação aqui desenvolvido alcançaram um grau de pureza compatível com padrões internacionais. Procurou-se, em trabalhos paralelos [14,15,16] incentivar a exploração da área analítica relacionada ao controle de impurezas em óxidos de terras raras com 3 e 4 noves de pureza, área relativamente ainda muito pouco explorada, principalmente no Brasil. Para maior contribuição, iniciou-se um trabalho mais amplo na área analítica das TR com o objetivo de alcançar um certificado de garantia de pureza para os óxidos obtidos com a técnica de análise por ativação neutrônica, desenvolvida no IPEN [15] e por espectrometria de massa com fonte de plasma [16], em trabalho cujo desenvolvimento iniciou-se na Universidade de Londres, Inglaterra.

3.5.1- Análise por ativação com nêutrons .

Uma das técnicas usada para o controle analítico dos óxidos de lantânio e neodímio foi a análise instrumental por ativação com nêutrons. Esta técnica, dada a sua alta sensibilidade e por possibilitar a determinação de vários elementos simultaneamente, tem sido empregada na análise de impurezas nos óxidos de terras raras de alta pureza obtidos neste trabalho [15].

O método consistiu na irradiação com nêutrons, em um reator nuclear, de amostras e padrões, dando origem a isótopos radioativos. A radiação gama induzida foi medida em um espectrômetro de raios gama e comparada à radiação dos padrões. Cada radioisótopo possui características de emissão próprias

(meia-vida e energia dos raios-gama), sendo a intensidade da radiação emitida diretamente proporcional à massa do isótopo induzido. O procedimento adotado baseou-se no trabalho de Saiki e Lellis [15]. As amostras de óxido de lantânio e neodímio, na forma de pó, foram pesadas em cápsulas de polietileno de alta pureza e submetidas à irradiação com nêutrons térmicos no reator IEA-RI do IPEN. Juntamente com as amostras, foram irradiadas alíquotas de soluções de concentração conhecida dos elementos das terras raras analisados, preparadas por dissolução de óxidos de TR de pureza espectrográfica (JOHNSON MATTHEY CHEMICALS LIMITED) em ácido nítrico e pipetadas sobre pedaços de papel de filtro de aproximadamente 1cm^2 de área, sob lâmpada de raios infravermelhos.

As medidas da atividade gama induzida foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro ORTEC do tipo GEM, de resolução de 1,9 Kev para o pico de 1332 kev do cobalto-60, acoplado a um microcomputador IBM/PS2, contendo uma placa ACE CARD 8k ORTEC e eletrônica associada. O tempo de contagem das amostras foi da ordem de 90 minutos. A análise dos espectros de raios gama foi feita por meio do programa VISPECT, desenvolvido na Divisão de Radioquímica do IPEN.

Para a determinação dos elementos La, Pr, Sm, Ho e Lu no óxido de neodímio, uma amostra de aproximadamente 20 mg foi irradiada por 30 minutos em um fluxo de nêutrons de $5 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. As medidas da atividade gama foram realizadas 24 horas após a irradiação. Determinou-se o limite de detecção, nas condições da análise, para os elementos Eu e Tb, irradiando-se aproximadamente 100 mg de óxido de neodímio durante 8 horas em um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n. cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e fazendo-se as medidas da atividade gama 30 dias após a irradiação.

Na análise do óxido de lantânio, irradiou-se uma amostra de 80 mg durante 8 horas em um fluxo de nêutrons de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, cuja atividade foi medida 35 dias após a irradiação. Deste modo determinaram-se os teores de neodímio, cério e európio.

3.5.2- Espectrometria de massa com fonte de plasma.

Sarkis [16] realizou um estudo de otimização das condições analíticas para determinar impurezas, constituídas dos elementos das terras raras, com o objetivo de analisar os óxidos de alta pureza produzidos neste trabalho. Sarkis comparou os óxidos obtidos aqui com os óxidos "Jonhson Matthey", padrões internacionais, há muito conhecidos no mercado, mostrando por ICP-MS que são similares.

Espectrômetro de massa com fonte de plasma [16],

O princípio de funcionamento do equipamento para esta determinação consiste na introdução da amostra finamente dispersa em um plasma de argônio a uma temperatura de aproximadamente 8000K. No transcurso pelo plasma, as moléculas são dissociadas e ionizadas. Os íons formados são extraídos desta região através de uma interface por diferença de pressão. Esta interface é refrigerada e funciona também como um colimador do feixe e separador físico entre o plasma e o sistema de lentes onde os íons são focalizados. O feixe iônico é então lançado em um espectrômetro de massa onde cada íon é separado de acordo com a razão m/z (massa/carga). Em seguida os íons são detectados por um detector tipo multiplicador de elétrons.

4- Resultados.

4.1- Lantânio.

Na TABELA I-4, apresentam-se os resultados para um experimento tipo na obtenção de óxido de lantânio de pureza espectroquímica, para uso como padrão. Procedimento descrito no item 2.1, páginas 14, 15, 16, 17 e 18.

TABELA I-4

Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxido de lantânio de pureza espectroquímica.

Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.

Carga: 340 gramas de R_2O_3 (95% em La_2O_3);
cloretos de TR, 10 g/L.

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.

FRAÇÃO Nº	Vol. EDTA (L)	TEMPO DE ELUIÇÃO (h)	R_2O_3 (g) acumulado	La_2O_3 (%) pureza
1	8	24	-----	-----
2	11	24	-----	-----
3	19	72	4,3	impuro
4	7,5	24	12,3	impuro
5	4,5	24	12,8	impuro
6	9	24	20,3	impuro
7	23	72	42,0	impuro
8	6	24	47,5	impuro
9	7	24	53,9	≥99,9
10	7	24	58,9	≥99,9
11	7,5	24	63,5	≥99,9
12	241	816	328,0	≥99,9

Na TABELA I-5 apresentam-se os resultados da determinação de impurezas em óxidos de lantânio, obtidos por meio de análise por ativação com nêutrons.

TABELA I-5

Determinação de TR-impurezas em óxidos de lantânio por Ativação Neutrônica.
Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.
Carga: 340 gramas de R_2O_3 / cloreto de TR 10 g R_2O_3/L .
Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.

Elemento	Mistura de frações de La_2O_3 (ppm)*	BDH**
Ce	6 ± 1	478 ± 48
Pr	n.a	n.a
Nd	15 ± 3	135 ± 52
Sm	n.a	103 ± 19
Eu	$< 0,1$	$8,8 \pm 0,1$
Tb	$1,3 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,2$
Yb	$< 1,1$	n.a

* Mistura de frações (9-10-11-12, TABELA I-4, página 38) obtidas conforme método descrito neste trabalho. Ver páginas 16,17,18 e 38.

** Certificado de análise do óxido de Lantânio de pureza 99,9%, procedência BDH, The British Drug Houses Limited.

n.a = não analisado.

Na TABELA I-6 apresentam-se os dados de ICP-MS por Sarkis [16], em estágio na Universidade de Londres (Inglaterra), para várias amostras de La_2O_3 obtidas nesta tese e uma comparação com o padrão espectroquímico "Johnson Matthey".

TABELA I-6

Impurezas de terras raras em frações de lantânio.

Análises por ICP-MS [16].

Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 340 gramas de R_2O_3 (95% em La_2O_3). Cloretos de TR, 10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Eluente: EDTA 0,01M - pH 4,0.

La/JM (Johnson Matthey); demais, este trabalho.

Amostra	Distribuição Elemental (ppm)													
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
La/JM	131	68	1130	125	5	475	0,86	80	12,4	18,5	0,34	61,7	0,3	4
La-9	12	21	145	24	0,5	600	93	0,6	0,06	0,5	0,1	22,6	0,08	0
La-16	17	5	95	24	0,3	415	0,1	2,1	0,05	0,6	0	6,6	0	0,6
La-18	15	5	109	36	0,1	427	0,05	2,2	0,06	0,9	0	8,6	0	0
La-19	25	4,7	410	16	0,1	381	0,08	0,8	0,02	1	0	9,3	0	0,5
La-21	50	3,2	----	10	0,3	434	0,35	2,8	0,04	0,8	0	9,4	0	0
La-23	33	1,3	509	11	0,3	425	0,58	3,2	0,07	0,8	0	8,1	0	2,7
La-25	45	0,8	426	19	0,3	433	0,07	0,4	0,04	0,6	0,04	8,8	0	0,03
La-29	19	19	----	6	0,1	430	2,03	2	0,09	1	0,09	8,8	0,05	0,07
La-30	253	2	34	16	0,1	485	1,06	1,8	0,1	1,4	0,1	10,6	0,05	0
La-31	167	1,3	25	12	0,1	397	0,08	1,1	0,06	1,4	0,06	11	0,04	0

4.2- Cério.

Na TABELA I-7, mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa na purificação por troca iônica de 272 gramas de hidróxido de cério seco (90 % em CeO_2) por precipitação fracionada no sistema TR/ H_2O_2 /ar/ NH_3 , segundo procedimento descrito no item 2.2, páginas 19, 20 e 21. As análises para a determinação do teor de cério em cada fração foram realizadas por iodometria.

TABELA I.7

Condições de eluição e balanço de massa na purificação de cério por troca iônica. Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série. Carga: 272 gramas de hidróxido de cério seco; cloretos de TR 10 g R_2O_3/L . Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0

FRAÇÃO Nº	EDTA (L)	TEMPO (h)	ΣR_2O_3 (g)	CeO_2 (%)
1	14,3	74	0,75	1,9
2	19,8	67	2,07	3,4
3	19,4	78	3,17	46,6
4	19,4	64	5,17	95
5	16,0	67	8,22	98
6	38,0	192	15,57	>99
7	29,0	168	23,77	>99
8	20,0	120	33,07	>99
9	42,0	216	56,28	>99
10	39,5	168	81,28	>99
11	32,0	168	101,68	>99
12	50,0	240	138,68	>99
13	25,5	120	159,68	>99
14	50,0	120	200,68	>99
15	20,0	70	210,68	>99

No óxido de cério que apresenta pureza maior que 99%, determinaram-se as outras terras raras, por análise por ativação com nêutrons. Apresentam-se os resultados na TABELA I-8.

TABELA I-8

Determinação de TR-impurezas por ativação neutrônica em óxidos de cério.

Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.

Carga: cloretos de TR 10 g R₂O₃ / L.

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.

ELEMENTO	(%)
Nd	< 0,02
Eu	< 0,005
Yb	< 0,006
Lu	< 0,02
Tb	< 0,005
Sc	< 0,0002

Na TABELA I-9 apresentam-se os dados de ICP-MS obtidos por Sarkis [16], em estágio na Universidade de Londres (Inglaterra), para várias amostras de CeO₂ obtidas nesta tese e uma comparação com o padrão espectrográfico "Johnson Matthey". As condições de eluição e balanço de massa foram apresentadas na Tabela I-7, página 41.

TABELA I-9

Impurezas de terras raras em frações de cério. Análise por ICP-MS [16].
Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.
Carga: Cloretos de TR 10 g R₂O₃/L.
Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.
Ce/JM (Johnson Matthey); demais, este trabalho.

Amostra	Distribuição Elemental (ppm)													
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Ce/JM	62	23	569	117	7,2	167	95	12	0,4	6,3	0,6	23	2,8	13,7
Ce-5	266	12000	3505	148	5,7	304	94	21	0,6	4	0,1	23,7	2	14,6
Ce-6	95	6600	785	50	5,3	162	86	22	0,5	4	0,04	20	1,9	24
Ce-7	64	1996	343	133	6,9	176	92	31	1	8,6	0,2	23,5	2	22,5
Ce-8	51	55	310	29	5,1	141	87	13	0,5	3,9	0,08	24	2,1	19,7
Ce-10	36	19	161	11	5,3	113	89	2	0,05	1	0	21	1,9	2,1
Ce-11	33	15	123	9	4,7	109	85	3	0,08	0,9	0	19,3	2	-----
Ce-12	37	15	116	11	5,3	120	88	1,3	0,04	0,2	0	16,4	1,8	4,5
Ce-13	41	18	93	6,3	5,1	126	84	7,5	1,9	1	0,04	20,4	2	3,5
Ce-14	58	17	135	13	5,7	131	89	3	0,1	0,9	0,05	18	2	2,7
Ce-15	8200	17	145	12	5,2	-----	89	11	0,5	3,5	0,04	21	1,9	13

4.3- Praseodímio .

Na TABELA I-10, página 45, mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa no enriquecimento do praseodímio a partir do carbonato de didímio (TABELA I-3, página 13) por troca iônica, usando o sistema piloto apresentado na Figura I-8, página 24, segundo o procedimento descrito no item 2.3, página 22. As análises para a determinação do teor de praseodímio em cada fração foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular.

TABELA I-10

Condições de eluição e balanço de massa no enriquecimento do praseodímio.

Sistema: 4 colunas (12 cm de diâmetro X 300 cm de altura), em série.

Carga: 10 kg de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g R_2O_3/L .

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.

FRAÇÃO Nº	TEMPO (h)	ÓXIDOS (g)	VOLUME (L)	COR	Pr ₆ O ₁₁ (%)
1	120	1661	300	marron	
2	305	256,6	384		
3	456	901,6	584		
4	332	431,4	356		
5	576	490,5	596		
6	666	236,6	469	azulado	
7	600	401,2	550	azulado	
8	96	78,5	130	cinza	
9	72	56	70	preto	≥ 95
10	72	23,5	28	preto	≥ 95
11	26	18	23	preto	≥ 95
12	98	73,3	80	preto	≥ 95
13	48	51,5	80	preto	≥ 95
14	172	110	75	preto	≥ 95
15	72	38,6	60	preto	≥ 95
16	24	27	40	preto	≥ 95
17	72	115,5	65	preto	≥ 95
18	48	43	40	marron	
19	48	54	60	marron	
20	24	69	50	amarelo	
21	72	-	50	beje	

4.4- Neodímio .

Na TABELA I-11 apresentam-se as condições de eluição do neodímio, obtido na primeira operação colunar, a partir de concentrado de neodímio 85% em Nd_2O_3 , segundo o procedimento descrito no item 2.4 , páginas 26 e 27. As análises para a determinação do teor de neodímio em cada fração foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular.

TABELA I-11

Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxidos de neodímio $\geq 95\%$.

Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.

Carga: 300 gramas de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 4,0.

FRAÇÃO Nº	VOLUME (L)	TEMPO (h)	R_2O_3 (g)	R_2O_3 (g) acumulado	Nd_2O_3 (%)
1	49	144	13	13	74,3
2	51	140	33	46	95,5
3	60	116	42	88	96
4	11	56	14	102	97,9
5	50	288	30	137	96
6	30	264	11	148	96,9
7	54	168	38	186	96,4
8	55	96	35	221	95,4
9	25	72	17	238	95,1
10	15	168	12	250	97,2

Apresenta-se na TABELA I-12 o comportamento da eluição da coluna carregada com neodímio obtido na primeira eluição (foram usadas as frações mais puras).

TABELA I-12

Purificação de neodímio por troca iônica (2ª operação) na ausência de íon retentor.

Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.
carga: 200 gramas de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g R_2O_3 /L.

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5.

Fração Nº	R_2O_3 (g)	Sm_2O_3 (%)	Pr_6O_{11} (%)	Nd_2O_3 (%)
1 e 2	–	–	–	–
3	0,28	–	–	–
4	0,42	64	–	26
5	0,27	30	–	58
6	0,22	19	–	77
7	0,52	19	–	77
8	–	12	–	85
9	0,97	5	–	93
10	0,52	1	–	95
11	0,97	–	–	99
12	4,3	–	–	>99
13	8,1	–	–	>99
14	14,4	–	–	>99
15	11,9	–	–	>99
16	9,7	–	–	>99
17	19,0	–	–	>99
18	18,6	–	–	>99
19	9,3	–	–	>99
20	43,1	–	–	>99
21A	14,4	–	–	>99
21B	10,0	–	–	>99
22	15,68	–	–	>99
23	3,4	–	–	>99
24	3,3	–	–	>99
25	5,29	–	26,4	66

Na TABELA I-13 apresentam-se os resultados das determinações de TR-impurezas por ativação com nêutrons numa amostra de neodímio preparado segundo metodologia descrita no presente trabalho.

TABELA I-13

Determinação de TR-impurezas por ativação neutrônica em óxido de neodímio $\geq 99,9\%$.

Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.

Carga: 200 gramas de R_2O_3 / cloretos de TR 10 g R_2O_3/L .

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5.

ELEMENTO	Teor (ppm)
La	46 ± 1
Pr	$6,6 \pm 1,5$
Sm	59 ± 2
Eu	$< 0,1$
Tb	$< 0,2$
Ho	$< 0,2$
Lu	44 ± 1

Na TABELA I-14, apresentam-se os dados de ICP-MS obtidos por Sarkis [16], em estágio na Universidade de Londres (Inglaterra), para várias amostras de Nd_2O_3 obtidas nesta tese e uma comparação com o padrão "Johnson Matthey". As condições de eluição e o balanço de massa são apresentados na Tabela I-12, página 47.

TABELA I.14

Impurezas de terras raras em frações de neodímio. Análise por ICP-MS[16].
 Sistema: 4 colunas (5 cm de diâmetro X 100 cm de altura), em série.
 Carga: Cloretos de TR 10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$.
 Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5.
 Nd/JM (Johnson Matthey); demais, este trabalho.

Amostra	Distribuição Elementar (ppm)													
	La	Ce	Pr	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Nd/JM	16,5	13,6	47	329	3	73	0	0	22	364	0,15	3	0,2	1,8
Nd-12	2	1,5	34	452	4	7,7	0	0	30,6	586	0,9	1,7	0,4	17,6
Nd-13	1	1	31	393	2	7,5	0	0	23,6	446	0,2	1,9	0,1	5,9
Nd-14	4	18	40	387	2	31	0	0	21	388	0,2	1,5	0,04	4,6
Nd-15	1	0,9	48	323	2,6	6,4	0	0	21	394	0,1	1,4	0,07	1,7
Nd-16	2	1	32	341	2	6	0	0	19,5	389	0,2	1,5	0,1	4,9
Nd-18	2	1,4	80	342	3	5,8	0	0	19,7	384	0,2	1	0,06	3,9
Nd-19	2	1	69	419	2	5,8	0	0	19	368	0,2	0,9	0,05	4
Nd-21	1	1,8	41	567	2	5,4	0	0	18	338	0,2	6	0,1	8,6

4.5- Samário.

Na TABELA I-15 apresentam-se os resultados para um experimento tipo na obtenção de concentrado de samário, obtido na primeira operação colunar, a partir de concentrado de samário 17% em Sm_2O_3 , segundo procedimento descrito no item 2.5, páginas 28,29,30 e31. As análises para a determinação do teor de samário em cada fração foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular.

TABELA I-15

Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxido de samário. Sistema de enriquecimento do samário.

Sistema: 3 colunas de 12 cm de diâmetro X 150 cm de altura, em série.

Carga: 2,5 kg de R_2O_3 (17% em Sm_2O_3) / cloretos de TR 10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Eluente: EDTA 0,01M - pH 4,0.

Velocidade de eluição: 8 ± 2 mL/min.

FRAÇÃO Nº	pH	TEMPO (h)	ÓXIDOS (g)	COR	Sm_2O_3 (%)
1	3,5	583	623	-	-
2	4,0	30	21	branco	-
3	"	24	14	branco	20
4	"	48	30	amarelo	26
5	"	96	88	"	35
6	"	24	30	"	45
7	"	24	27	"	60
8	"	48	46	"	76
9	"	24	31	"	93,5
10	"	48	40	"	93
11	"	24	30	"	93,4
12	"	48	42	"	93
13	"	96	121	marron	72

Na TABELA I-16 apresentam-se os resultados para um experimento tipo na obtenção de óxido de samário de pureza espectroquímica para uso como padrão, conforme procedimento descrito anteriormente, no item 2.5, páginas 28-30.

TABELA I-16

Condições de eluição e balanço de massa na obtenção experimental de óxido de samário de pureza espectroquímica para uso como padrão. Sistema de purificação.

Sistema: 5 colunas de 5 cm de diâmetro X 100 cm de altura, em série.

Carga: 200 gramas de concentrado de Sm_2O_3 65% / cloretos de TR 10 g R_2O_3 g/L.

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3,5.

Velocidade de eluição: 6 ± 2 mL/min

FRAÇÃO Nº	TEMPO (h)	ÓXIDOS (g)	Sm_2O_3 (%)
1	456	37,02	59,32
2	24	2,56	70,37
3	40	4,0	87,03
4	72	8,5	95
5	24	3,1	≥99,9
6	24	3,0	≥99,9
7	24	3,5	≥99,9
8	24	3,5	≥99,9
9	72	8,6	≥99,9
10	24	3,0	≥99,9
11	24	3,0	≥99,9
12	24	3,0	≥99,9
13	24	4,2	≥99,9
14	72	8,1	≥99,9
15	24	4,3	≥99,9
16	72	14,1	≥99,9
17	72	9,9	≥99,9
18	72	9,6	≥99,9
19	72	11,7	≥99,9
20	96	15,2	≥99,9
21	72	10	80
22	96	11	50

Na TABELA I-17, página 53, apresentam-se os resultados das determinações de TR-impurezas por análise por ativação com nêutrons e plasma de argônio, em Sm_2O_3 , obtido no sistema de purificação montado para pequena produção experimental de samário, conforme descrito anteriormente, no item 2.5, páginas de 28 a 30.

TABELA I.17

Determinação de TR-impurezas por ativação neutrônica em frações de óxido de samário purificado a partir de Sm_2O_3 65%.

Sistema de purificação: 5 colunas de 5 cm de diâmetro X 100 cm de altura, em série.

Carga: 200 gramas de concentrado de samário 65% em Sm_2O_3 / cloretos de TR 10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$.

Eluente: EDTA 0,01 M - pH 3.5.

Elemento	Teor (%)
La	$\leq 0,01$
Ce	$\leq 0,01$
Pr*	$\leq 0,01$
Nd	$\leq 0,01$
Eu	$\leq 0,001$
Tb	$\leq 0,01$
Gd	$\leq 0,01$
Dy	$\leq 0,03$
Ho	$\leq 0,02$
Y	$\leq 0,004$

* ICP

5- Comentários e conclusões.

Concluiu-se a primeira parte do trabalho, que teve como objetivo a obtenção de La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} e Sm_2O_3 de alto grau de pureza para ser usado como material de partida no desenvolvimento dos próximos estudos. Obtiveram-se os óxidos com alto rendimento e grau de pureza similar aos padrões internacionais. Usaram-se nos experimentos massas de TR variando de alguns gramas até dez quilogramas.

A técnica de precipitação fracionada no sistema TR/ar/ NH_4OH , para o enriquecimento do lantânio, e no sistema TR/ar/ $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$, para o enriquecimento do cério, foi muito eficiente para o êxito do trabalho de purificação destes dois elementos, permitindo um alto rendimento no processo de troca iônica.

Comprovou-se mais uma vez que é perfeitamente factível a purificação dos elementos de terras raras pela cromatografia de troca iônica sem o uso de íon retentor (p. ex. Cu^{2+}) [8,9,10].

A simplificação do procedimento, que dispensa o uso do íon cisalhador, aliada ao emprego de resinas comumente usadas para o tratamento de água (resina catiônica tipo forte) é muito significativa, tornando mais fácil a purificação das TR com relevante diminuição de custos.

O valor de mercado desses materiais é alto e o Brasil é dependente da sua importação. Embora, terras raras, não constituam um assunto desconhecido no país- não foram achados registros anteriores dos estudos aqui desenvolvidos.

O material obtido já está sendo utilizado, em lugar do padrão

importado, em pesquisa e desenvolvimento, principalmente em trabalhos de dissertações e teses, quando, muitas vezes, uma grande massa de material é necessária.

BIBLIOGRAFIA

[1]- Brill, J.K.; Federgrün, L. e Lourenço, S.A. "Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita". São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1965. (IEA-Pub. - 116).

[2]- Spedding, F.H.; Powell, J. E.; Wheewright, J. "The separation of adjacent rare earths with elution from an ion-exchanges resin." J. Am. Chem. Soc., 76(1954)612-613.

[3]- Schwarzenback, G. et al., *Helvetica Chimica Acta* 37 (1954) 937.

[4]- Wolf, L. and Massone, J. *Chem. Tech. (Berlin)* 10 (1958), 290-299.

[5]- Umeda, K. e 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).

[6]- Umeda, K. e 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).

[7] Abrão, A. São Paulo: Instituto de Energia Atômica, 1973. Publicação IEA-311.

[8]- Queiroz, C.A.S.; Sood, S.P. e Abrão, A. "Separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord., *Química das terras raras: Anais do 6º Simpósio Anual da ACIESP*, São Paulo, 9-11 Nov., 1981, São Paulo, ACIESP, 1982, p. 200-24. (Publicação ACIESP 36-I).

[9]- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord., Química de terras raras: Anais do 8^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 9-14 Out., 1983, São Paulo, ACIESP, 1984, p. 57-75. (Publicação ACIESP 44-I).

[10]- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "Obtenção de gadolínio e samário puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos: Anais do 10^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1986, p. 33-45. (Publicação ACIESP 50-1).

[11]- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras". In: Vicentini, G. e Zinner, L.B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do XV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1989, p.157-189. (Publicação ACIESP n^o 68).

[12]- Ricci, D. R e colaboradores; "Estudos de fracionamento do carbonato de didímio por extração líquido-líquido". In : Vicentini, G. e Zinner, L. B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do XV Simpósio Anual da ACIESP , São Paulo, ACIESP, 1989, p. 199-222. (Publicação ACIESP n^o 68).

[13]- Queiroz, C. A. S. ; Figueiredo, A. M. e Abrão, A. "Obtenção de óxidos de lantânio e neodímio para uso como padrões espectroquímicos". In: Vicentini, G. e Zinner, L. B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, 1994, p. 169-79. (Publicação ACIESP n^o 89-I).

[14]- Reino, L.C.P. e Lordello, A.R. "Determinação de elementos lantanídicos em óxidos puros de lantânio, de samário e de gadolínio por espectrometria de emissão com plasma". 1990. Publicação IPEN-317.

[15]- Saiki, M. e Lellis, L.O. "Aplicação do método de análise por ativação à determinação de impurezas em óxidos de terras raras produzidos no IPEN-CNEN/SP. Julho 1988. Publicação IPEN-173, CNEN/SP.

[16]- Sarkis, J. E. S. - Relatório de Atividades de estágio no "National Environmental Research Council. Royal Holloway and Bedford College University of London". Agosto de 1994. Processo nº-000460568/93. IPEN/CNEN/SP.

CAPÍTULO II

COMPORTAMENTO DOS CARBONATOS DE TERRAS RARAS (La, Ce, Pr, Nd e Sm) EM CARBONATO DE AMÔNIO E CARBONATO DE AMÔNIO / HIDRÓXIDO DE AMÔNIO.

INTRODUÇÃO.

Os carbonatos de terras raras (TR) são sais pouco solúveis em água. De meio aquoso se cristalizam com moléculas de água, p.ex. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Geralmente, 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.

Embora sejam conhecidos alguns carbonatos verdadeiros, muitos são sais básicos. Os carbonatos normais podem ser obtidos com mais facilidade por meio da hidrólise dos cloroacetatos correspondentes [1]. Um carbonato bem caracterizado é o de lantânio, acima indicado. Sua estrutura é algo complexa, apresentando o La número de coordenação 10 e o ânion carbonato podendo atuar como ligante uni - e bi-dentado nesta estrutura.

A química dos carbonatos de terras raras é muito importante, tanto para precipitar como para solubilizar as TR. Os carbonatos das TR formam com os carbonatos alcalinos sais complexos mais solúveis que os carbonatos normais.

A adição de hidrogenocarbonato de sódio a uma solução de terras raras e acerto do pH para 5-6 produz um precipitado gelatinoso de carbonatos. Com suficiente envelhecimento o sal se torna cristalino. A composição, neste caso, corresponde ao carbonato normal $(\text{TR})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. A precipitação com carbonato de sódio também leva aos carbonatos normais, mas uma vez que o pH é mais elevado, podem se formar alguns carbonatos básicos. Por fervura da suspensão dos carbonatos resulta a hidrólise, com eliminação de CO_2 e a composição se aproxima

dos carbonatos básicos $\text{TR}(\text{OH})\text{CO}_3$ [2,3].

O uso de excesso de carbonato ou precipitação pela adição da solução das TR ao carbonato de sódio (ou outro carbonato alcalino, ou de amônio) resulta na formação de carbonatos duplos [4], como p.ex., $2\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo que muitos destes compostos ainda não foram suficientemente caracterizados. Tanto os carbonatos normais como 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.

Vários pesquisadores trabalharam sintetizando carbonatos de terras raras [5-21]. O carbonato de neodímio octahidratado foi preparado por dissolução do óxido em pequeno excesso de ácido tricloroacético e subsequente decomposição por aquecimento, no qual os autores [22,23] demonstraram a seqüência:

$(\text{NdOH})\text{CO}_3 \longrightarrow (\text{NdO})_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$, em temperaturas de 410 a 636°C, respectivamente.

O sistema terras raras-carbonato é muito importante não só do ponto de vista analítico, como também industrial. Taketatsu [24] estudou este sistema e procurou a concentração mínima de carbonatos de amônio e potássio para dissolver completamente o precipitado de carbonato de TR e determinou ainda os coeficientes de distribuição dos complexos em resina aniônica. Fez os experimentos de dissolução a 20°C e determinou a taxa de dissolução das TR em função da concentração dos carbonatos, que variou de 0,05 a 1,0 M. Observou que as massas de TR dissolvidas aumentam com a concentração do carbonato e com o aumento de Z (número atômico), exceto para Ce, Y e Sc. Os carbonatos de Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y e Sc são dissolvidos

completamente em K_2CO_3 nas concentrações aproximadas de 0,55; 0,45; 0,35; 0,30; 0,25; 0,15 e 0,10 M, respectivamente. O precipitado de lantânio não pode ser dissolvido completamente mesmo em K_2CO_3 1M. Cério é oxidado na solução de carbonato de amônio ou de potássio, portanto seu comportamento difere das demais TR. Em solução de carbonato de amônio mais concentrada que 0,2 M cério existe como solução laranja amarelada, mas em concentração acima de 0,4 M em K_2CO_3 ele se dissolve completamente no início e reprecipita quando deixado várias horas em repouso.

Taketatsu [25] estudou ainda a dissolução das TR em hidrogenocarbonato de potássio, carbonato de potássio e carbonato de amônio, bem como o comportamento dos complexos aniônicos por troca iônica. Quando um excesso de bicarbonato de potássio é adicionado à solução de cloreto ou nitrato de TR, primeiro se forma o precipitado de bicarbonato de TR que depois se dissolve parcial ou completamente pela agitação. As massas de TR dissolvidas aumentam com o aumento da concentração de bicarbonato e com Z crescente, exceto para Ce e Y. Como já foi dito, cério é parcialmente oxidado nas soluções de bicarbonato e seu comportamento difere das demais TR. Estes resultados são semelhantes aos obtidos com carbonato de potássio. Contudo, os precipitados das TR leves (La, Pr e Nd) são pouco solúveis mesmo em bicarbonato 1,8 M. As TR pesadas (Dy, Er, Y) são facilmente dissolvidas mesmo em baixas concentrações de bicarbonato. Assim, os precipitados de Sm, Gd, Dy, Er e Y são dissolvidos completamente em solução de bicarbonato mais concentrada que aprox. 1,95; 1,20; 0,60; 0,40 e 0,25 M, respectivamente. A variação das massas de TR dissolvidas em bicarbonato de potássio é bem diferente daquelas em carbonato de potássio. Pode-se mesmo esperar que se consiga um fracionamento explorando este fato.

Taketatsu [26] continuou estes estudos e determinou os coeficientes de distribuição entre os carbonatos de TR e resina aniônica, usando uma solução de carbonato pouco mais concentrada do que o mínimo exigido para a dissolução. Quando um excesso de K_2CO_3 é adicionado à solução de cloretos de TR forma-se um precipitado de carbonato básico, o qual é parcial ou totalmente dissolvido por agitação. Cério é oxidado a Ce-IV, por isso não foi estudado por Taketatsu. Confirmou ele que a solubilidade das TR em carbonato de potássio aumenta com a concentração deste e com o Z. A solubilidade do Y está entre Ho e Er, sendo mais semelhante ao Er do que ao Ho. A solubilidade das TR, especialmente as pesadas, depende da concentração do carbonato de potássio. A solubilidade de La e Pr é baixa, razão pela qual estes elementos não foram estudados pelo autor, que variou a concentração de K_2CO_3 até 1,0 M.

Sinha [27] explorou a solubilidade de Eu(III) em carbonato de potássio para a determinação de pequenas quantidades de európio por espectrofluorimetria. Firsching [1] determinou os produtos de solubilidade dos carbonatos de TR a 25°C, encontrando que o mais solúvel é o carbonato de lantânio ($pK = 29,91$), seguido do carbonato de érbio ($pK = 28,25$) e o menos solúvel, o carbonato de escândio ($pK=35,77$). Concluiu que a solubilidade dos carbonatos de TR é tão baixa que os produtos de solubilidade e os produtos das atividades são essencialmente os mesmos.

Para dar um exemplo local da importância do sistema TR-carbonato em escala industrial cita-se o fracionamento mais tradicional aplicado por Krumholz na Orquima Indústrias Químicas Reunidas, São Paulo, cujos sucessores, Administração da Produção da Monazita (APM) e Nuclemon, operando a Usina Santo Amaro, em São Paulo, para a exploração industrial da monazita, até recentemente comercializavam frações de TR como *carbonatos de terras raras, carbonatos de terras*

raras de baixo teor em cério (*low cerium carbonate, LCC*), carbonato de didímio-45, carbonato de didímio-50, carbonato de neodímio-85 e carbonato de ítrio-85.

Tomida [28] estudou o comportamento cromatográfico das TR em meio carbonato em coluna de alumina, cuja distribuição é função do pH, da concentração de carbonato e do íon da TR. Comparou-se o comportamento das TR neste sistema com a retenção em resinas aniônica forte, catiônica forte e catiônica fraca.

Dantas e Abrão [29] estudaram a determinação dos complexos de TR em carbonato, por espectrofluorimetria, cujos complexos são solúveis em carbonato formando espécies aniônicas. Seis terras raras apresentaram fluorescência no meio carbonato: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Tm. Ce(III), que é fortemente fluorescente em meio ácido, já em meio carbonato é oxidado a Ce(IV), que não fluoresce.

Inexistem informações mais claras e coerentes sobre o sistema terras raras-carbonato. Pelo contrário, as informações chegam mesmo a ser desconstruídas. Por exemplo, os textos de Química Analítica mais antigos e clássicos, como o Treadwell [30] fazem referência ao comportamento das TR com os carbonatos. Mencionam, por exemplo, que o carbonato de lantânio precipitado com carbonato de amônio é solúvel no excesso de carbonato e que, com o envelhecimento, cristaliza o carbonato duplo de amônio e lantânio. Praseodímio, neodímio e samário têm o mesmo comportamento. Também o carbonato de ítrio em carbonato de amônio é facilmente solúvel no excesso de reagente e depois de muito tempo precipita o sal duplo $Y_2(CO_3)_2 \cdot 2 (NH_4)CO_3 \cdot 2 H_2O$. O carbonato de ítrio precipitado com carbonatos de potássio ou de sódio também é facilmente solúvel no excesso. Depois de algumas horas se separa o sal duplo correspondente. O carbonato de érbio obtido com carbonato de amônio se comporta como o correspondente de ítrio, com a diferença que não ocorre precipitação com o envelhecimento. O mesmo se afirma para o uso de

carbonato de sódio e de potássio. O texto informa ainda que o carbonato de cério obtido com o uso de carbonato de amônio ou de sódio é insolúvel no excesso de reagente.

PARTE EXPERIMENTAL.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

1- Ensaio Preliminar/ Observações.

Nesta série de experimentos procurou-se conhecer o comportamento dos vários elementos constituintes das terras raras em meio carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio, com o objetivo final da obtenção de um possível composto de terras raras com a ligação peroxo (-O-O-) na molécula. Em carbonato de amônio, por simplicidade em relação ao futuro estudo de caracterização do composto, pretende-se a síntese do composto peroxo por adição de peróxido de hidrogênio à solução de carbonato de terras raras. Sabe-se, no entanto, da literatura, que os carbonatos de terras raras leves são insolúveis em carbonato de amônio. Pretende-se explorar uma possível faixa de solubilidade dos carbonatos de terras raras em carbonato de amônio com o uso de artifícios, como a variação da concentração de carbonato de amônio e a adição de hidróxido de amônio, visto experimentalmente que influi no aumento da solubilidade dos carbonatos de terras raras.

Também, nesta fase de ensaios, considerou-se a formação dos precipitados pela adição de peróxido de hidrogênio ao sistema carbonato de terras raras/carbonato de amônio/hidróxido de amônio como um peróxido de terras raras.

1.1- Lantânio.

Solução estoque de cloreto de lantânio.

Tomou-se uma porção de óxido de lantânio (0,647 g), recentemente calcinado a 600⁰C e dissolveu-se em excesso de HCl. Evaporou-se até próximo a secura. Retomou-se com água desionizada e elevou-se o volume a 100 mL em balão volumétrico.

Dissolução de carbonato de lantânio com carbonato de amônio e hidróxido de amônio,

A 20mL da solução de cloreto de lantânio, adicionou-se excesso de carbonato de amônio, observando-se sempre a presença do carbonato de lantânio precipitado inicialmente. Tentou-se aumentar a solubilização do carbonato de lantânio por adição de NH₄OH, tendo sido adicionados alguns mililitros. Filtrou-se o precipitado e examinou-se o filtrado pela reação com ácido oxálico. Houve pouca formação de precipitado, indicando que a solubilização do carbonato de lantânio em excesso de carbonato de amônio+hidróxido de amônio é pequena.

1.2- Cério.

Solução estoque de nitrato de cério.

Tomou-se uma porção de hidróxido de cério em um béquer de 100 mL. Adicionou-se ácido nítrico 1:1 e aqueceu-se levemente, adicionando-se gotas de peróxido de hidrogênio, para facilitar a dissolução (redução de Ce-IV a Ce-III). Evaporou-se, retomou-se com gotas de ácido nítrico e elevou-se o volume a 100 mL em balão volumétrico.

Dissolução do carbonato de cério com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

A uma alíquota da solução de nitrato de cério adicionou-se solução de carbonato de amônio saturado tentando-se a redissolução do carbonato de cério previamente formado. A maior parte do precipitado foi dissolvida, mas não completamente, observando-se ainda pequenos flocos. Adicionou-se então NH_4OH , conseguindo-se a dissolução completa sem maiores dificuldades. A solução final já apresentava coloração amarelada devido à oxidação do cério.

Ensaio de envelhecimento.

Esta solução dos carbonatos complexos de cério apresentou-se levemente turva após 2 horas. Observada 24 horas depois, a solução de carbonato de cério apresentava leve turbidez, sem precipitado.

1.3- Praseodímio.

Solução estoque de cloreto de praseodímio.

Tomou-se uma porção de óxido de praseodímio, recentemente calcinado a 800^oC e dissolveu-se em excesso de ácido clorídrico. Evaporou-se até próximo à secura. Retomou-se com água desionizada e elevou-se o volume a 100 mL.

Dissolução de carbonato de praseodímio com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

Uma alíquota da solução do cloreto de praseodímio foi tratada com solução de carbonato de amônio até precipitação do carbonato e depois adicionou-se um excesso de carbonato de amônio para redissolução do carbonato de praseodímio formado inicialmente. Para completar a dissolução, adicionou-se hidróxido de amônio concentrado. Obteve-se assim uma solução verde.

1.4- Neodímio.

Solução estoque de cloreto de neodímio.

Tomou-se uma porção do óxido de neodímio, recentemente calcinado a 800^oC e dissolveu-se em excesso de ácido clorídrico. Evaporou-se até próximo à secura. Retomou-se com água desionizada e elevou-se o volume a 100 mL.

Dissolução de carbonato de neodímio com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

A uma alíquota do cloreto de neodímio, adicionou-se carbonato de amônio até precipitação do carbonato de neodímio e continuou-se a adicionar carbonato de amônio para a redissolução do precipitado. Esta redissolução foi auxiliada com a adição de NH_4OH , obtendo-se uma solução rósea, límpida, com dissolução total do carbonato de neodímio.

1.5- Samário.***Solução estoque de cloreto de samário.***

Dissolveram-se 990 mg de Sm_2O_3 com ácido clorídrico e evaporou-se até próximo à secura. Retomou-se com água desionizada e elevou-se o volume a 100 mL. Os cristais de SmCl_3 eram amarelos e ao serem dissolvidos em água resultaram numa solução levemente amarela.

Dissolução do carbonato de samário com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

A 10 mL de solução de SmCl_3 adicionou-se carbonato de amônio cristalizado. O carbonato de samário precipitado inicialmente se dissolveu no excesso de carbonato de amônio decorridos 5-10 minutos, à temperatura ambiente.

A uma alíquota da mistura carbonato de samário + carbonato de amônio, antes da solubilização completa, adicionou-se NH_4OH , com o que a solubilização foi instantânea, obtendo-se solução límpida do carbonato complexo de samário.

1.6- Európio.

Solução estoque de cloreto de európio.

Dissolveram-se 633,9 mg de Eu_2O_3 com ácido clorídrico. Evaporou-se até próximo à secura e retomou-se com água desionizada, elevando-se o volume a 100 mL. Resultou em uma solução límpida, incolor.

Dissolução de carbonato de európio com carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

A 10 mL da solução de cloreto de európio, adicionou-se carbonato de amônio cristalizado, à temperatura ambiente. A solubilização do carbonato de európio branco ocorre um pouco mais lenta, decorridos 10 minutos. Teste numa alíquota da mistura de carbonato de európio + carbonato de amônio, antes da solubilização completa, resultou na solubilização imediata e total do carbonato de európio pela adição de NH_4OH .

1.7- Gadolínio.

Solução estoque de cloreto de gadolínio

Dissolveram-se 846,5 mg de Gd_2O_3 com ácido clorídrico, evaporou-se até próximo à secura, retomou-se com água desionizada e levou-se a volume de 100 mL. Quando cristalizado o cloreto de gadolínio apresentou-se branco e ao ser dissolvido em água resultou numa solução límpida, incolor.

Dissolução do carbonato de gadolínio com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

A 10 mL da solução de $GdCl_3$ adicionou-se excesso de carbonato de amônio cristalizado, à temperatura ambiente. Decorridos poucos minutos, o carbonato de gadolínio branco ficou totalmente solubilizado pelo excesso de carbonato de amônio, resultando em solução límpida.

1.8- Térbio.

Solução estoque de cloreto de térbio.

Dissolveram-se 500 mg de Tb_4O_7 em ácido clorídrico, a quente, evaporou-se até próximo à secura e retomou-se com água desionizada, elevando-se o volume a 100 mL. A solução incolor manteve-se límpida.

Dissolução do carbonato de térbio com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

Tratou-se uma alíquota da solução de cloreto de térbio com carbonato de amônio e em seguida adicionou-se excesso para solubilização do

precipitado formado. A solubilização, ao contrário do itérbio, é difícil. Apenas uma fração mínima do carbonato de térbio foi dissolvida. Filtrou-se o precipitado e analisou-se o filtrado, tanto com peróxido de hidrogênio como com ácido oxálico, após ter sido acidificado. Nos dois casos não ocorreu precipitação, indicando assim que virtualmente não houve solubilização do carbonato de térbio pelo carbonato de amônio.

Tentou-se elevar o pH da mistura adicionando-se NH_4OH , não se conseguindo também aumentar a solubilização do carbonato de térbio.

1.9- Érbio.

Solução estoque de cloreto de érbio.

Usou-se o óxido de érbio previamente calcinado a 700°C para a dissolução com ácido clorídrico. Para acelerar a dissolução adicionou-se um pouco de ácido nítrico. Evaporou-se a solução até quase à secura e redissolveu-se com água desionizada, elevando-se ao volume de 100 mL. A solução estoque teve 6,946 g de Er_2O_3 por litro.

Dissolução do carbonato de érbio com carbonato de amônio.

A 10 mL da solução de cloreto de érbio adicionou-se carbonato de amônio cristalizado, aos poucos, até a precipitação do carbonato de érbio. Continuou-se adicionando o carbonato de amônio até dissolução completa do precipitado, o que se deu com facilidade, à temperatura ambiente. A solução de carbonato complexo de érbio é límpida e estável pelo menos por 2 horas.

A dissolução do carbonato de érbio no excesso de carbonato de amônio se dá com muita facilidade.

1.10- Hólmio.

Solução estoque de cloreto de holmio.

Uma porção do óxido, de massa 0,7933 g foi tratado com HCl 1:1. O óxido mostrou-se facilmente solúvel, a quente. Este óxido tinha cor levemente amarelo ocre. A solução foi evaporada até a secura. Os cristais de HoCl_3 eram muito fracamente amarelos. Retomou-se com água desionizada e elevou-se o volume a 100 mL, ficando a solução com pH 5.

Dissolução do carbonato de hólmio com carbonato de amônio e hidróxido de amônio.

A 10 mL da solução de HoCl_3 adicionaram-se 4 mL de água e em seguida carbonato de amônio sólido até precipitação do carbonato de hólmio. Adicionou-se depois um excesso de carbonato de amônio, observando-se que ocorria dissolução, a qual foi completa após 7 minutos, obtendo-se uma solução límpida.

A solubilização do carbonato de hólmio em excesso de carbonato de amônio, embora um pouco lenta, é completa e facilmente realizada.

1.11- Disprósio.

Solução estoque de cloreto de disprósio.

Dissolveram-se 1,1696 g do óxido (branco) com HCl, a quente, tendo a dissolução ocorrido facilmente. Evaporou-se até secura e retomou-se com água desionizada, elevando-se o volume a 100 mL. A solução límpida e incolor ficou com pH 6,0

Dissolução do carbonato de disprósio com carbonato de amônio.

A uma alíquota de 10 mL da solução de DyCl_3 adicionaram-se 4 mL de água desionizada e em seguida carbonato de amônio sólido até precipitar o carbonato de disprósio. Em seguida, adicionou-se excesso de carbonato de amônio, observando-se a dissolução do precipitado. Decorridos 7 minutos, a dissolução estava completa, com solução de carbonato complexo de disprósio totalmente límpida e incolor.

A solubilização do carbonato de disprósio em excesso de carbonato de amônio, como no caso de hólmio, apesar de um pouco lenta, é completa e de fácil execução, à temperatura ambiente.

1.12- Ítrio.***Solução estoque de cloreto de ítrio.***

Dissolveu-se uma porção de carbonato de ítrio (75% em Y_2O_3), fornecido pela Nuclemon, com ácido clorídrico e filtrou-se.

Teste preliminar de cério

A uma alíquota da solução de ítrio 75% em Y_2O_3 , adicionou-se hidróxido de sódio até precipitação dos hidróxidos de TR, que se apresentaram brancos. Adicionando-se peróxido de hidrogênio ao precipitado resulta uma coloração levemente amarela, confirmando-se a presença de cério.

Dissolução do carbonato de ítrio com carbonato de amônio.

A uma alíquota da solução de cloreto de ítrio, adicionou-se carbonato de amônio sólido, ocorrendo imediatamente a precipitação do carbonato de ítrio. Em

seguida, adicionou-se excesso de carbonato de amônio. Decorridos 5 a 10 minutos, observou-se solubilização completa do carbonato de ítrio. A solução era límpida e incolor.

Este experimento indica que a solubilização do carbonato de ítrio com carbonato de amônio é completa e sem dificuldades.

1.13- Itérbio.

Solução estoque de cloreto de itérbio.

Usou-se $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ da MC/B - Matheson Coleman & Bell, USA. Dissolveram-se 5 g do sal em água desionizada e completou-se o volume a 100 mL. Solução incolor, límpida, estável, com pH 5,4.

Dissolução do carbonato de itérbio em carbonato de amônio.

A 5 mL da solução de cloreto de itérbio adicionou-se carbonato de amônio até precipitação do carbonato. Em seguida, adicionou-se excesso de carbonato de amônio (usou-se o sal cristalizado), até solubilização completa. O carbonato de itérbio se dissolveu com grande facilidade no carbonato de amônio, obtendo-se uma solução límpida, incolor, a qual se manteve inalterada por várias horas.

A solubilização do carbonato de itérbio em carbonato de amônio se dá com extrema facilidade, ao contrário do que se observou com o lantânio, dispensando mesmo a adição de hidróxido de amônio. A solução do complexo de itérbio com carbonato permanece límpida pelo menos durante 3 horas, período de observação adotado.

1.14- Túlio.***Solução estoque de cloreto de túlio.***

Dissolveram-se 5 g de $TmCl_3$ com água desionizada e elevou-se o volume a 100 mL, adicionando-se antes gotas de HCl 5 M para evitar hidrólise. Este material tem procedência da Polysciences Inc., USA, com pureza de 99,9 %.

Dissolução do carbonato de túlio com carbonato de amônio.

Usou-se uma alíquota de 6 mL de $TmCl_3$, completou-se o volume a 10 mL. Adicionou-se, então, carbonato de amônio sólido, logo ocorrendo a precipitação do carbonato. Em seguida, adicionou-se um excesso de carbonato de amônio, com o qual se redissolveu o precipitado, com facilidade, decorridos 5 minutos. A solução de carbonato de túlio estava límpida.

A dissolução do carbonato de túlio no excesso de carbonato de amônio se dá com facilidade à temperatura ambiente.

1.15- Lutécio.***Solução estoque de cloreto de lutécio.***

Dissolveram-se 5 g de $LuCl_3$, procedência Polyscience Inc.. USA e após a adição de algumas gotas de HCl 5 M, elevou-se o volume a 100 mL. A pureza deste material é 99,9 %.

Dissolução do carbonato de lutécio com carbonato de amônio.

A uma alíquota de 6 mL da solução estoque adicionaram-se 4 mL de água e carbonato de amônio sólido até a precipitação do carbonato de lutécio. Em seguida, adicionou-se excesso de carbonato de amônio, ocorrendo a redissolução instantaneamente, obtendo-se solução incolor e límpida.

A redissolução do carbonato de lutécio em carbonato de amônio se dá com muita facilidade.

2- Comportamento dos carbonatos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm) em carbonato de amônio e carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

Aqui explora-se com maior profundidade o comportamento de solubilização dos carbonatos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário a partir dos óxidos de alta pureza produzidos conforme descrição no capítulo I. Estudou-se a otimização do sistema TR/carbonato de amônio/hidróxido de amônio, com o objetivo de alcançar a máxima solubilidade para os carbonatos em estudo. Para isso serão apresentados os seguintes parâmetros:

1- Solubilidade dos carbonatos de terras raras leves em carbonato de amônio 400 g/L.

2- Influência da concentração de carbonato de amônio na solubilidade dos carbonatos de terras raras leves.

3- Solubilidade dos carbonatos de terras raras leves em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura.

4- Efeito da adição de hidróxido de amônio no sistema carbonatos de terras raras leves / carbonato de amônio.

5- Solubilidade dos carbonatos de terras raras leves na mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

6- Efeito da concentração das terras raras leves na solubilização dos carbonatos de terras raras na mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

2.1- Reagentes e materiais.

1- Carbonato de amônio (NUCLEAR). Usou-se sal de grau analítico, com o qual se prepararam soluções de 400, 300, 200, 100 e 50 g/L em água desmineralizada.

2- Hidróxido de amônio (MERK) e outros reagentes convencionais eram de grau analítico.

3- Cloretos de terras raras: Prepararam-se as soluções das diversas terras raras dissolvendo-se os óxidos de elevada pureza (La 99,99; Ce 99,9; Pr 99,9; Nd 99,99 e Sm 99,9%) em ácido clorídrico, evaporando-se a solução até consistência xaroposa e redissolvendo os cloretos em água. A partir das soluções estoque fizeram-se as diluições de acordo com a demanda.

2.2- Procedimento.

Como norma geral, o plano de trabalho visou conhecer a solubilidade dos carbonatos das terras raras leves em função do excesso de carbonato de amônio, à temperatura ambiente (20 - 25°C). O procedimento padrão compreendeu a adição da solução de terras raras sobre uma alíquota da solução de carbonato de amônio, sob agitação constante, até o aparecimento de precipitado permanente. A técnica consistiu em adicionar a solução de TR com o auxílio de uma bureta sobre a solução de carbonato de amônio previamente colocada num copo. Ao aparecer a primeira turvação, que indica já a precipitação dos carbonatos, interrompeu-se a adição dos cloretos de TR.

Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L.

Em alíquotas de 25 mL de soluções de carbonato de amônio 400 g/L, adicionou-se, separadamente, solução de cloretos de TR (10g R₂O₃/L): La, Ce, Pr, Nd e Sm, respectivamente.

Influência da concentração de carbonato de amônio na solubilidade dos carbonatos de TR leves.

Prepararam-se soluções de carbonato de amônio nas concentrações de 400 g/L, 300 g/L, 200 g/L, 100 g/L e 50 g/L. Tomaram-se alíquotas de 25 mL dessas soluções, e, para cada concentração de carbonato de amônio, adicionou-se solução de cloreto de TR (10 g/L), respectivamente.

Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400g/L em função da temperatura .

Estudou-se também a solubilidade das terras raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm) em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura. Aqueceu-se uma alíquota de 25 mL da solução de carbonato de amônio até a temperatura do experimento e adicionou-se a solução de cada uma das TR nas temperaturas de 25, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Efeito da adição de hidróxido de amônio na solubilidade dos carbonatos de terras raras leves em carbonato de amônio .

Nesta série de experimentos procurou-se conhecer a solubilidade dos

carbonatos de terras raras em carbonato de amônio-hidróxido de amônio. Neste caso, na preparação do carbonato de amônio 400 g/L, usaram-se 10 gramas do carbonato, sobre o qual adicionou-se volume calculado de hidróxido de amônio concentrado, completando-se o volume de 25 mL em balão volumétrico. Para cada elemento estudado, prepararam-se 25 mL de carbonato de amônio/hidróxido de amônio sobre o qual adicionou-se a solução do elemento em estudo. Fez-se a adição de um em um mililitro até observação de turvação. Desta maneira, determinou-se o volume ótimo de NH_4OH para se atingir a máxima solubilidade do carbonato de TR.

Solubilidade dos carbonatos de TR leves na mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

A partir do volume ótimo de hidróxido de amônio concentrado determinado no item anterior, a ser adicionado ao carbonato de amônio, chegou-se à solubilidade máxima dos carbonatos de terras raras leves na mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

Efeito da concentração das TR leves na solubilização dos carbonatos de TR na mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

Estudou-se ainda o efeito da concentração das terras raras na solubilidade dos carbonatos recém preparados, usando-se soluções de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$, adicionados à mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

2.3- Resultados e discussão.

2.3.1- Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L, à temperatura ambiente (20 - 25°C). Concentração dos cloretos de TR adicionados: 10 g R₂O₃ / L.

Pela Figura II-1 vê-se a tendência da variação do volume máximo de solução de cloretos de TR adicionado sobre a solução de carbonato de amônio, até o aparecimento de turvação.

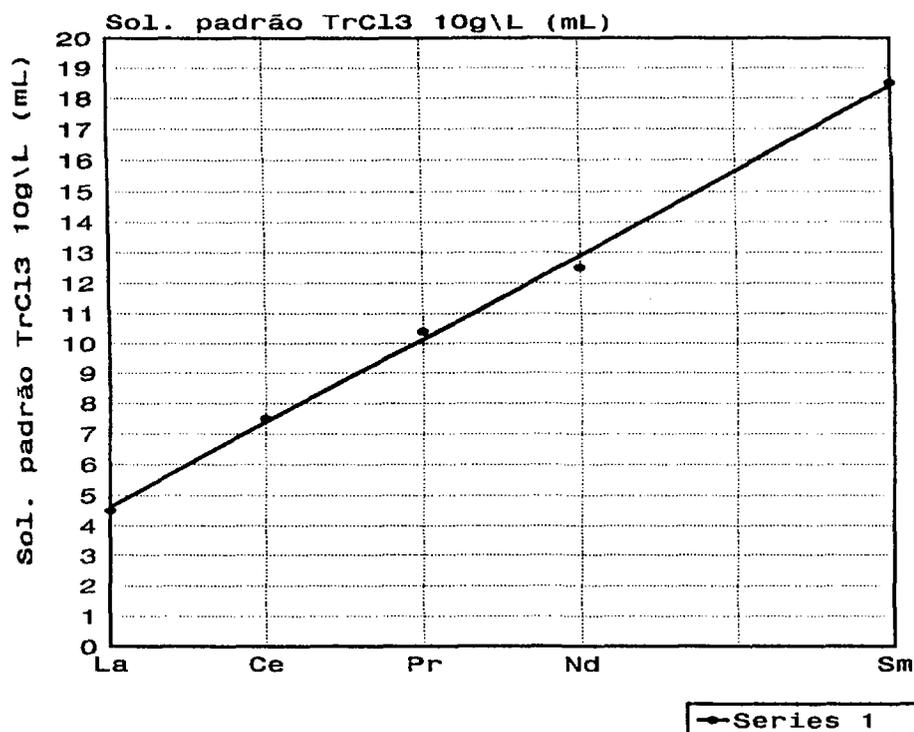


Figura II-1 : Variação do volume de solução padrão de TRCl₃ 10g R₂O₃ \ L adicionado ao carbonato de amônio (400g\L).

Observa-se pela TABELA II-1 que a solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio aumenta do lantânio ao samário, sendo que os valores do Pr e Nd são próximos.

TABELA II-1

Solubilidade dos Carbonatos de TR Leves em Carbonato de Amônio 400 g/L, a 25°C. Cloretos de TR adicionados: 10 g R₂O₃ /L.

TR	Volume Adicionado (mL)	Solubilidade R ₂ O ₃ (g/L)
La	4,5	1,50
Ce	7,5	2,31
Pr	10,5	2,96
Nd	12,5	3,33
Sm	18,5	4,25

2.3.2- Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração de carbonato de amônio, à temperatura ambiente (20 - 25°C).

Observa-se pela TABELA II-2, página 83 e Figura II-2 que a solubilidade dos carbonatos de TR aumenta progressivamente com a concentração do carbonato de amônio e cresce do lantânio ao samário.

Novamente nota-se que a diferença de solubilidade entre praseodímio e neodímio é mínima.

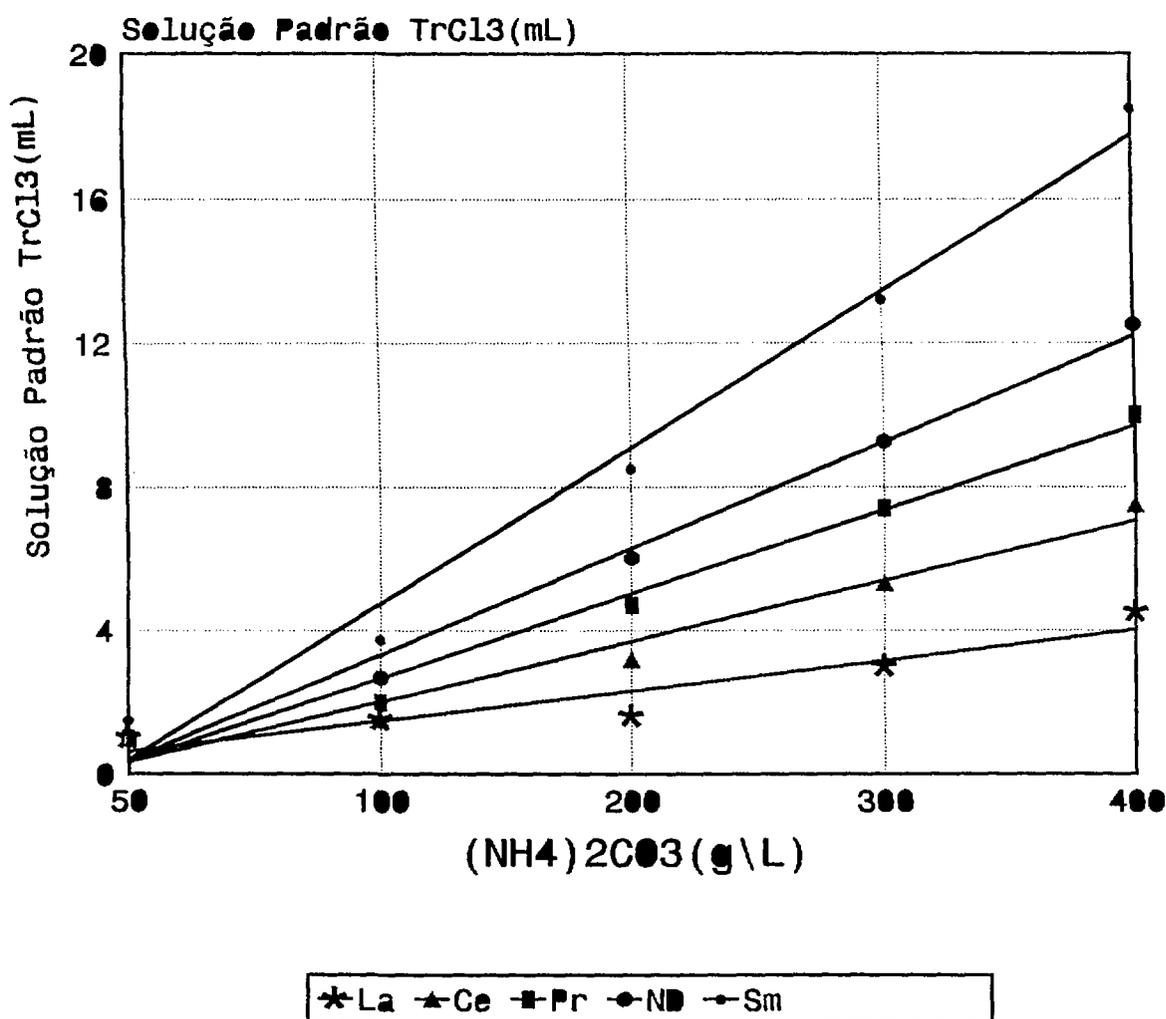


Figura II-2: Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração de carbonato de amônio. $[TRCl_3] = 10 \text{ g } R_2O_3 \text{ / L}$.

TABELA II-2

Solubilidade dos carbonatos de TR em função da concentração do carbonato de amônio, a 25°C. Cloretos de TR adicionados: 10 g R₂O₃ /L.

Carbonato de amônio (g/L)	Solubilidade carbonatos TR (g R ₂ O ₃ / L)				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm
50	-	0,2	0,31	0,38	0,57
100	0,2	0,38	0,74	0,97	1,30
200	0,6	1,13	1,58	1,94	2,54
300	1,07	1,75	2,28	2,70	3,46
400	1,50	2,31	2,86	3,33	4,25

2.3.3- Solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio de 400 g/L em função da Temperatura. Concentração dos cloretos de TR adicionados: 10 g R₂O₃ / L.

Observa-se pela TABELA II-3 e Figura II-3 a variação da solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura.

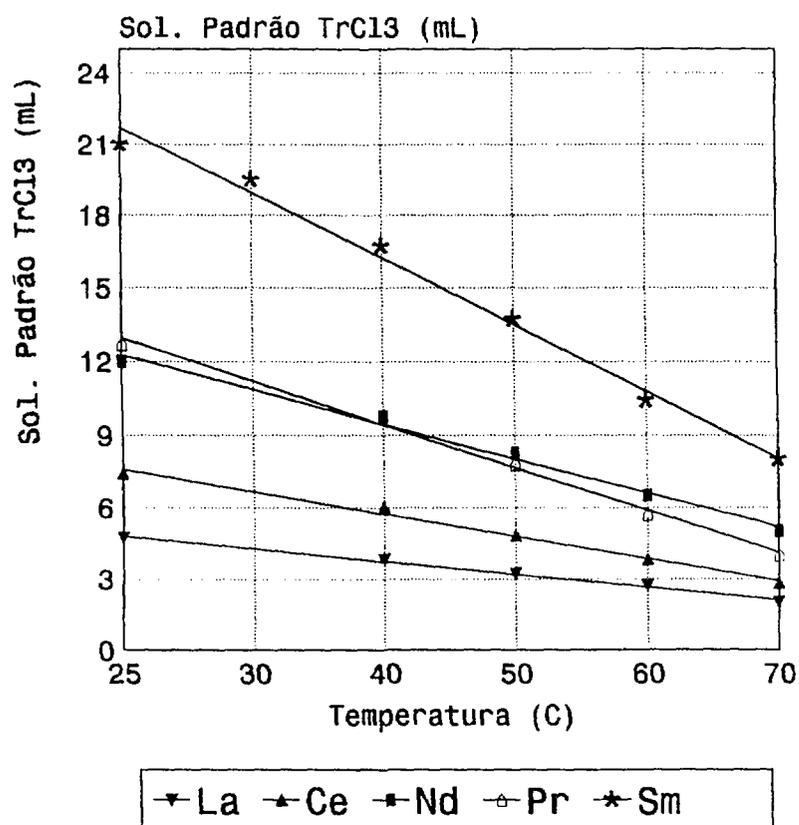


Figura II-3 : Solubilidade dos carbonatos de TR em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura.

TABELA II-3

Solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio 400 g/L em função da temperatura. Cloretos de TR adicionados: 10 g R₂O₃/ L.

Temperatura (°C)	Volume adicionado (mL)					Solubilidade (g/L)				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	4,7	7,4	12	12,7	21	1,60	2,31	3,20	3,33	4,56
40	3,8	6,0	9,7	9,8	16,5	1,32	1,94	2,81	2,82	4,00
50	3,2	4,8	8,2	7,8	13,5	1,13	1,61	2,48	2,37	3,51
60	2,7	3,8	6,5	5,8	10,4	0,97	1,32	2,06	1,89	2,93
70	2,0	2,8	5,0	4,0	8,0	0,74	1,00	1,67	1,38	2,42

Pelos valores da TABELA II-3 e Figura II-3 observa-se claramente que a solubilidade dos carbonatos de TR leves em carbonato de amônio diminui progressivamente com o aumento da temperatura.

2.3.4- Efeito da adição de hidróxido de amônio na solubilidade dos carbonatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm em carbonato de amônio.

Nesta série de experimentos determinou-se o volume máximo de NH_4OH que provoca aumento na solubilidade das terras raras para as condições descritas nas páginas 78 e 79. Foram realizados vários experimentos para cada elemento estudado. Pelos dados das TABELA II-5, página 89, TABELA II-9, página 91, TABELA II-11, página 93 e TABELA II-13, página 95, observa-se o efeito da adição do volume máximo de NH_4OH que aumenta a solubilidade. Acima deste volume nenhum aumento adicional de solubilidade é observado nas condições estudadas.

2.3.4.1- Carbonato de lantânio.

TABELA II-4

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (1 mL) sobre o sistema La/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente.
Volume inicial: 26 mL.
pH inicial: 8,85.

LaCl ₃ 10 g R ₂ O ₃ /L		Volume final (mL)	pH	Observação
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	27	9,03	solução límpida
1	2	28	9,03	solução límpida
1	3	29	9,03	solução límpida
1	4	30	9,02	solução límpida
1	5	31	9,01	TURVAÇÃO

TABELA II-5

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (5 mL) sobre o sistema La/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,40.

LaCl₃		Volume final (mL)	pH	Observação
10 g R₂O₃/L				
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	31	9,40	solução límpida
1	2	32	9,38	solução límpida
1	3	33	9,38	solução límpida
1	4	34	9,36	solução límpida
1	5	35	9,36	solução límpida
1	6	36	9,36	solução límpida
0,6	6,6	36,6	9,36	TURVAÇÃO

2.3.4.2- Carbonato de cério.

TABELA II-6

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (1 mL) sobre o sistema Ce/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 26 mL. pH inicial: 9,24.

CeCl ₃ 10 g R ₂ O ₃ /L		Volume final (mL)	pH	Observação
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	27	9,24	solução límpida
1	2	28	9,19	solução límpida
1	3	29	9,09	solução límpida
1	4	30	9,06	solução límpida
1	5	31	9,05	solução límpida
1	6	32	9,02	solução límpida
1	7	33	8,99	solução límpida
1	8	34	8,98	solução límpida
0,5	8,5	35,5	8,98	TURVAÇÃO

TABELA II-7

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (4 mL) sobre o sistema Ce/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 29 mL. pH inicial: 9,54.

CeCl_3		Volume final	pH	Observação
10 g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$				
adicionado	acumulado	(mL)		
(mL)	(mL)			
1	1	30	9,54	Solução límpida
1	2	31	9,53	Solução límpida
1	3	32	9,52	Solução límpida
1	4	33	9,51	Solução límpida
1	5	34	9,49	Solução límpida
1	6	35	9,48	Solução límpida
1	7	36	9,47	Solução límpida
1	8	37	9,46	Solução límpida
1	9	38	9,44	Solução límpida
1	10	39	9,43	Solução límpida
1	11	40	9,42	Solução límpida
0,8	11,8	40,8	9,42	TURVAÇÃO

2.3.4.3- Carbonato de praseodímio.

TABELA II-8

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (5 mL) sobre o sistema Pr/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente.

Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,45.

PrCl₃		Volume final (mL)	pH	observação
10 g R₂O₃/L				
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	31	9,43	solução límpida
1	2	32	9,42	solução límpida
1	3	33	9,41	solução límpida
1	4	34	9,40	solução límpida
1	5	35	9,39	solução límpida
1	6	36	9,38	solução límpida
1	7	37	9,37	solução límpida
1	8	38	9,35	solução límpida
1	9	39	9,34	solução límpida
1	10	40	9,33	solução límpida
1	11	41	9,32	solução límpida
1	12	42	9,32	solução límpida
1	13	43	9,31	solução límpida
1	14	44	9,30	solução límpida
1	15	45	9,29	TURVAÇÃO

TABELA II-9

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (9 mL) sobre o sistema Pr/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente.

Volume inicial: 34 mL. pH inicial: 9,69.

PrCl₃ 10 g R₂O₃/L		Volume final (mL)	pH	observação
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	35	9,67	solução límpida
1	2	36	9,65	solução límpida
1	3	37	9,64	solução límpida
1	4	38	9,63	solução límpida
1	5	39	9,62	solução límpida
1	6	40	9,61	solução límpida
1	7	41	9,60	solução límpida
1	8	42	9,59	solução límpida
1	9	43	9,58	solução límpida
1	10	44	9,57	solução límpida
1	11	45	9,56	solução límpida
1	12	46	9,55	solução límpida
1	13	47	9,54	solução límpida
1	14	48	9,53	solução límpida
1	15	49	9,53	solução límpida
1	16	50	9,52	solução límpida
1	17	51	9,47	solução límpida
1	18	52	9,47	solução límpida
0,6	18,6	52,6	9,46	TURVAÇÃO

2.3.4.4- Carbonato de neodímio.

TABELA II-10

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (5 mL) sobre o sistema Nd/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,57.

NdCl₃		Volume final	pH	observação
10 g R₂O₃/L				
adicionado	acumulado	(mL)		
(mL)	(mL)			
1	1	31	9,57	solução límpida
1	2	32	9,56	solução límpida
1	3	33	9,53	solução límpida
1	4	34	9,52	solução límpida
1	5	35	9,50	solução límpida
1	6	36	9,49	solução límpida
1	7	37	9,47	solução límpida
1	8	38	9,46	solução límpida
1	9	39	9,45	solução límpida
1	10	40	9,44	solução límpida
1	11	41	9,43	solução límpida
1	12	42	9,42	solução límpida
1	13	43	9,41	solução límpida
1	14	44	9,40	solução límpida
1	15	45	9,40	solução límpida
1	16	46	9,39	solução límpida
1	17	47	9,38	solução límpida
1	18	48	9,38	solução límpida
1	19	49	9,37	solução límpida
0,8	19,8	49,8	9,36	TURVAÇÃO

TABELA II-11

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (9 mL) sobre o sistema Nd/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 34 mL. pH inicial: 9,85.

NdCl₃		Volume final (mL)	pH	observação
10 g R₂O₃/L				
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	35	9,81	solução límpida
1	2	36	9,79	solução límpida
1	3	37	9,77	solução límpida
1	4	38	9,76	solução límpida
1	5	39	9,74	solução límpida
1	6	40	9,73	solução límpida
1	7	41	9,72	solução límpida
1	8	42	9,70	solução límpida
1	9	43	9,69	solução límpida
1	10	44	9,69	solução límpida
1	11	45	9,68	solução límpida
1	12	46	9,67	solução límpida
1	13	47	9,66	solução límpida
1	14	48	9,65	solução límpida
1	15	49	9,64	solução límpida
1	16	50	9,63	solução límpida
1	17	51	9,62	solução límpida
1	18	52	9,61	solução límpida
1	19	53	9,60	solução límpida
1	20	54	9,59	solução límpida
0,6	20,6	55	9,58	TURVAÇÃO

2.3.4.5- Carbonato de Samário.

TABELA II-12

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (5 mL) sobre o sistema Sm/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente.

Volume inicial: 30 mL. pH inicial: 9,52.

SmCl₃		Volume final (mL)	pH	observação
10 g R₂O₃ /L				
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	31	9,52	solução límpida
1	2	32	9,50	solução límpida
1	3	33	9,49	solução límpida
1	4	34	9,48	solução límpida
1	5	35	9,47	solução límpida
1	6	36	9,46	solução límpida
1	7	37	9,45	solução límpida
1	8	38	9,44	solução límpida
1	9	39	9,44	solução límpida
1	10	40	9,43	solução límpida
1	11	41	9,42	solução límpida
1	12	42	9,41	solução límpida
1	13	43	9,40	solução límpida
1	14	44	9,39	solução límpida
1	15	45	9,39	solução límpida
1	16	46	9,38	solução límpida
1	17	47	9,37	solução límpida
1	18	48	9,37	solução límpida
1	19	49	9,36	solução límpida
1	20	50	9,35	solução límpida
1	21	51	9,34	solução límpida
1	22	52	9,33	solução límpida
1	23	53	9,33	solução límpida
1	24	54	9,32	solução límpida
1	25	55	9,32	TURVAÇÃO

TABELA II-13

Efeito da adição de NH_4OH concentrado (15 mL) sobre o sistema Sm/carbonato de amônio 400 g/L (25 mL). Temperatura ambiente. Volume inicial: 40 mL. pH inicial: 9,95.

SmCl₃		Volume final (mL)	pH	observação
10 g R₂O₃ /L				
adicionado (mL)	acumulado (mL)			
1	1	41	9,95	solução límpida
1	2	42	9,94	solução límpida
1	3	43	9,92	solução límpida
1	4	44	9,90	solução límpida
1	5	45	9,88	solução límpida
1	6	46	9,87	solução límpida
1	7	47	9,86	solução límpida
1	8	48	9,85	solução límpida
1	9	49	9,84	solução límpida
1	10	50	9,83	solução límpida
1	11	51	9,82	solução límpida
1	12	52	9,81	solução límpida
1	13	53	9,80	solução límpida
1	14	54	9,80	solução límpida
1	15	55	9,78	solução límpida
1	16	56	9,76	solução límpida
1	17	57	9,75	solução límpida
1	18	58	9,75	solução límpida
1	19	59	9,74	solução límpida
1	20	60	9,73	solução límpida
1	21	61	9,73	solução límpida
1	22	62	9,72	solução límpida
1	23	63	9,72	solução límpida
1	24	64	9,71	solução límpida
1	25	65	9,70	solução límpida
1	26	66	9,69	solução límpida
1	27	67	9,69	solução límpida
1	28	68	9,69	solução límpida
1	29	69	9,68	solução límpida
1	30	70	9,68	TURVAÇÃO

2.3.5- Solubilidade dos carbonatos de TR leves na mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

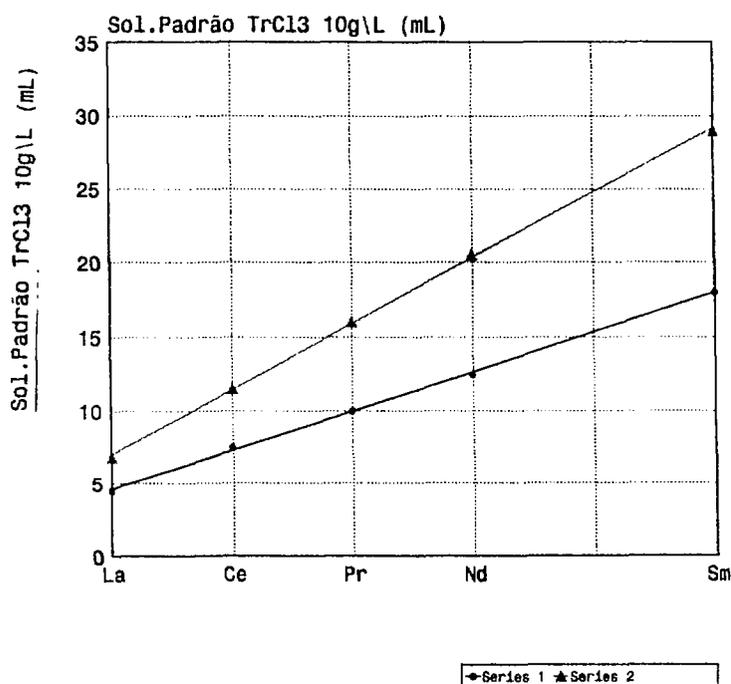
Observa-se pelos valores apresentados na Tabela II-14 que a solubilidade dos carbonatos de terras raras leves aumenta quando se adiciona hidróxido de amônio à solução de carbonato de amônio, mantendo-se também a tendência já observada de que a solubilidade cresce do lantânio ao samário. Pelos valores da Tabela II-14 nota-se que a solubilidade dos carbonatos de TR é maior na mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio quando comparado com a solubilidade das mesmas terras no carbonato de amônio.

TABELA II-14

Solubilidade dos carbonatos de TR leves nos sistemas carbonato de amônio e hidróxido de amônio/carbonato de amônio. Cloretos de TR adicionados: 10 g R₂O₃ / L. Temperatura ambiente (20 - 25°C).

Sistema	Volume TR adicionado (mL)					Solubilidade (gR ₂ O ₃ /L)				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm
(NH ₄) ₂ CO ₃	4,7	7,4	10	12,7	18	1,58	2,28	2,86	3,37	4,19
NH ₄ OH/(NH ₄) ₂ CO ₃	6,5	11,4	16	20,7	30	2,06	3,13	3,90	4,51	5,33

Também pela Figura II-4 pode-se observar a influência da adição de hidróxido de amônio ao carbonato de amônio, contribuindo para o aumento da solubilidade dos carbonatos de TR.



• Sistema $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (400 g/L)

Δ Sistema $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (400 g/L)

Figura II-4: Comparação dos volumes de solução padrão TRCl_3 , 10g $\text{R}_2\text{O}_3/\text{L}$ nos sistemas $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (400 g/L) e $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (400 g/L).

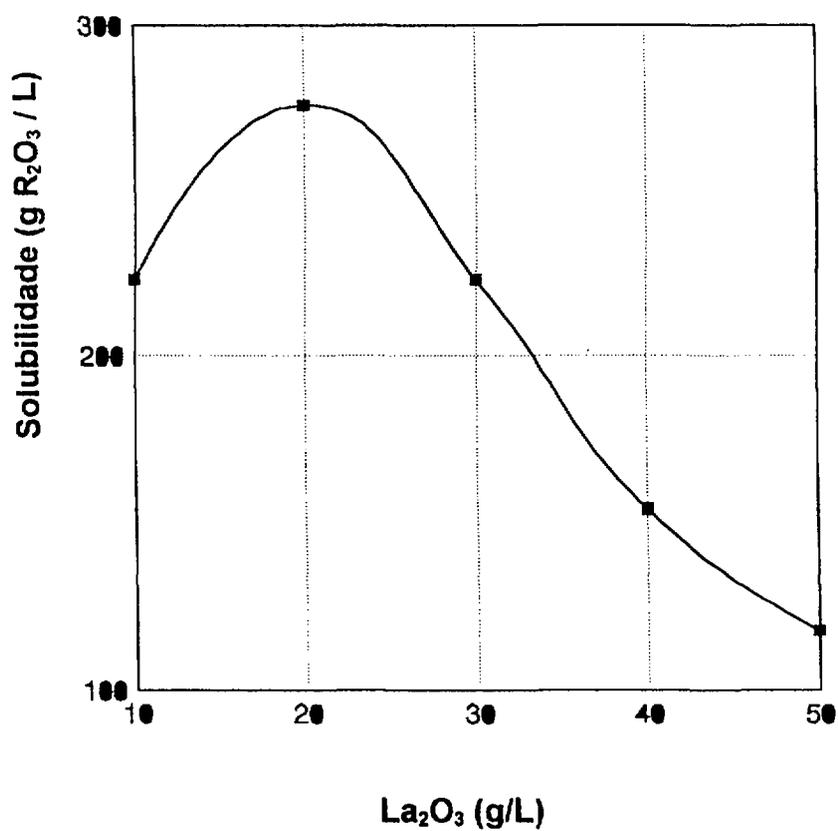
2.3.6- Efeito da concentração das terras raras na solubilização dos carbonatos de TR em carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

2.3.6.1- Efeito da concentração de lantânio na solubilidade do carbonato de lantânio em carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

TABELA II-15

Variação da solubilidade do carbonato de lantânio em carbonato de amônio/hidróxido de amônio concentrado (25 mL), em função da concentração de lantânio. Adição de NH_4OH : 5 mL.

Exp. Nº	La_2O_3 (g/L)	$V_{(\text{adc.})}$ (mL)	$V_{(\text{total})}$ (mL)	Solubilidade (g/L)
1	10	6,5	31,5	2,06
2	20	4,0	29	2,76
3	30	2,0	27	2,23
4	40	1,0	26	1,54
5	50	0,6	25,6	0,98



BIBLIOTECA
 INSTITUTO DE QUÍMICA
 Universidade de São Paulo

Figura II-5: Comportamento da solubilidade do carbonato de lantânio em função da concentração de lantânio no sistema $\text{NH}_4\text{OH} / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2.3.6.2- Efeito da concentração de cério na solubilidade do carbonato de cério em carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

TABELA II-16

Variação da solubilidade do carbonato de cério em carbonato de amônio/hidróxido de amônio, em função da concentração de cério.
NH₄OH concentrado: 6 mL.

Exp. N ^o	CeO ₂ (g/L)	V _{adc.} (mL)	V _{total} (mL)	S (g/L)
1	10	11,5	36,5	3,15
2	20	10	35	5,71
3	30	8	33	7,27
4	40	6	31	7,74
5	50	4	29	6,89
6	60	2	27	4,44

(-1,14908)

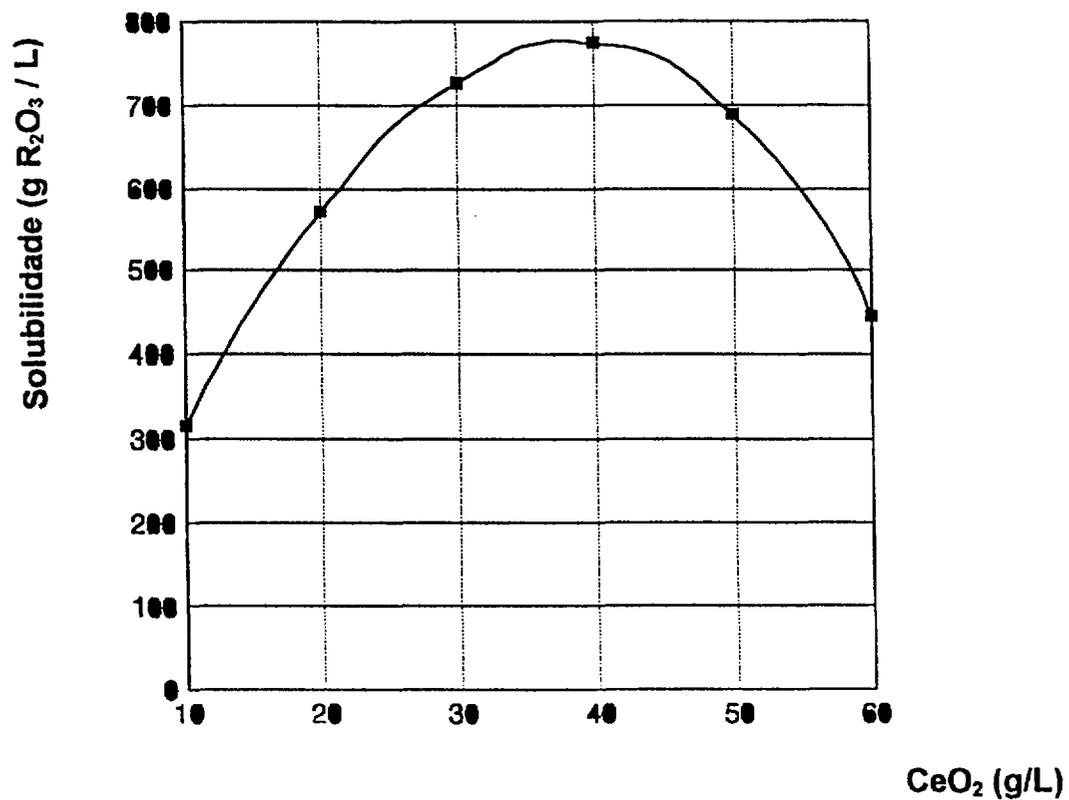


Figura II-6: Comportamento da solubilidade do carbonato de cério em função da concentração de cério no sistema $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2.3.6.3- Efeito da concentração de praseodímio na solubilidade do carbonato de praseodímio em carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

TABELA II-17

Variação da Solubilidade do Carbonato de praseodímio em carbonato de amônio/hidróxido de amônio concentrado (25 mL), em função da concentração de praseodímio. Adição de NH_4OH : 9 mL.

Exp. N ^o	Pr_6O_{11} (g/L)	$V_{(\text{adc.})}$ (mL)	V_{total} (mL)	S (g/L)
1	10	18	43	4,19
2	20	14	39	7,18
3	30	12	37	9,73
4	40	8,5	33,5	10,4
5	50	6	31	9,68
6	60	4	29	8,28

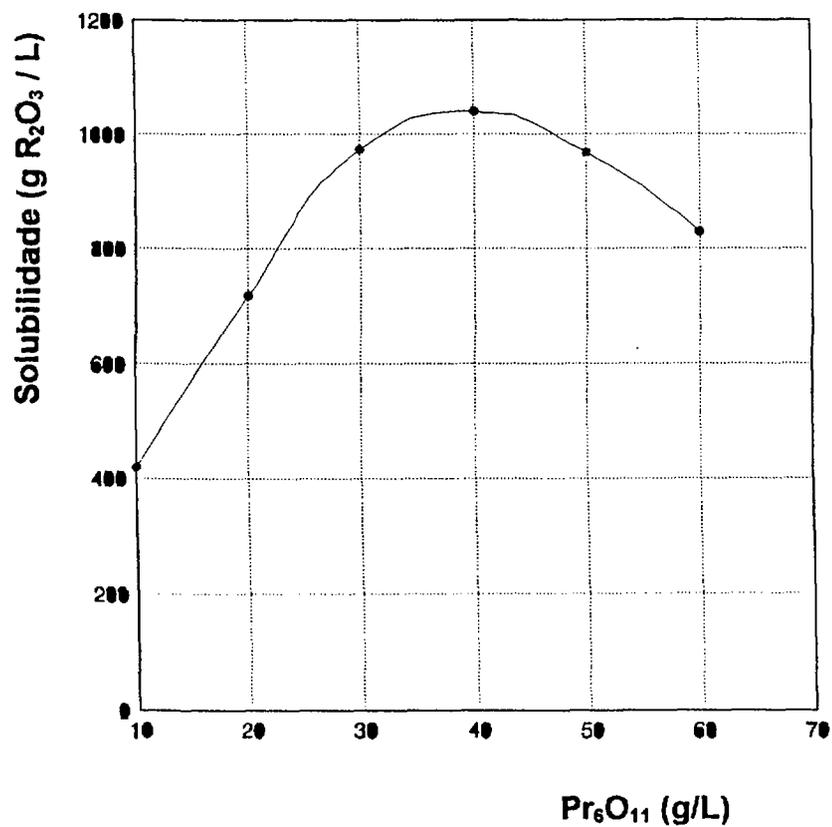


Figura II-7: Comportamento da Solubilidade do carbonato de praseodímio em função da concentração de praseodímio no sistema $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2.3.6.4- Efeito da concentração de neodímio na solubilidade do carbonato de neodímio em meio carbonato de amônio / hidróxido de amônio.**TABELA II-18**

Variação da Solubilidade do carbonato de neodímio em carbonato de amônio/hidróxido de amônio concentrado (25 mL), em função da concentração de neodímio. Adição de NH_4OH : 8 mL.

Exp. Nº	Nd_2O_3 (g/L)	$V_{(\text{adc.})}$ (mL)	$V_{(\text{total})}$ (mL)	S (g/L)
1	10	20,5	45,5	4,51
2	20	18,5	43,5	8,51
3	30	17,0	42	12,14
4	40	15,2	40,2	15,20
5	50	13,4	38,4	17,45
6	60	11,5	36,5	18,90
7	70	9,6	34,6	19,42
8	80	7,9	32,9	19,21
9	90	6	31	17,42
10	100	4,1	29,1	14,09
11	110	2,3	27,3	9,27
12	120	0,5	25,5	2,35

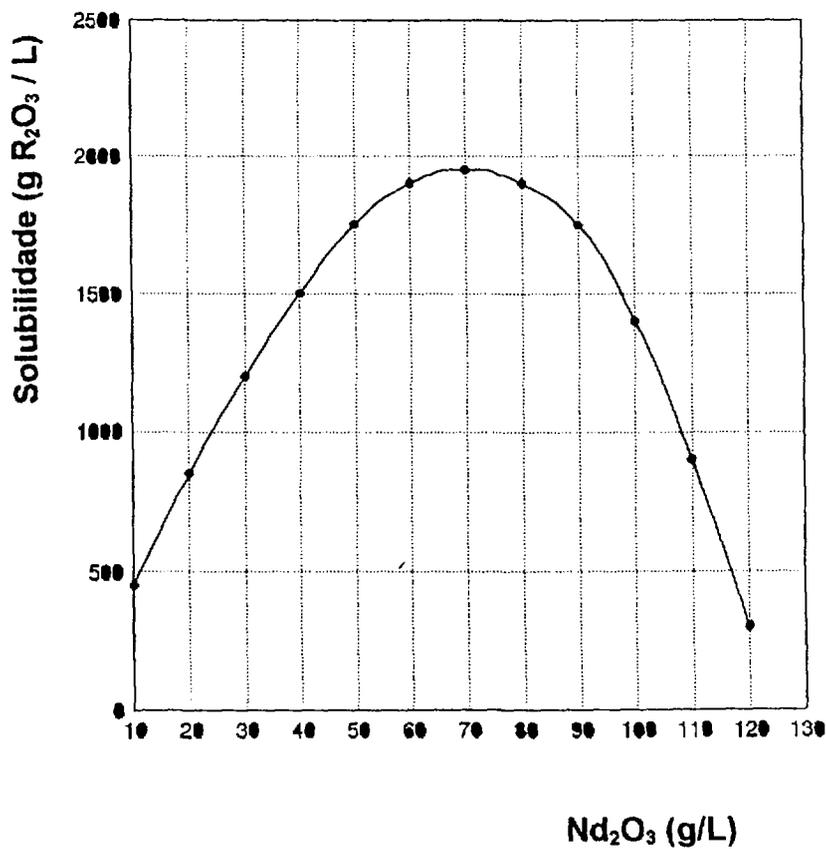


Figura II-8: Comportamento da Solubilidade do Carbonato de Neodímio em Função da Concentração de Neodímio no Sistema $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

2.3.6.5- Efeito da concentração de samário na solubilidade do carbonato de samário em carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

TABELA II-19

Varição da Solubilidade do Carbonato de Samário em carbonato de Amônio/Hidróxido de amônio (25 mL). Adição de NH_4OH : 10 mL.

Exp. Nº	Sm_2O_3 (g/L)	$V_{(\text{adc.})}$ (mL)	V_{total} (mL)	S (g/L)
1	10	28	53	5,28
2	20	26	51	10,20
3	30	24	49	14,69
4	40	20	45	17,78
5	50	19	44	21,59
6	60	17	42	24,28
7	70	14	39	25,13
8	80	11,2	36,20	24,58
9	90	8,8	33,8	23,37
10	100	6,1	31,1	19,61

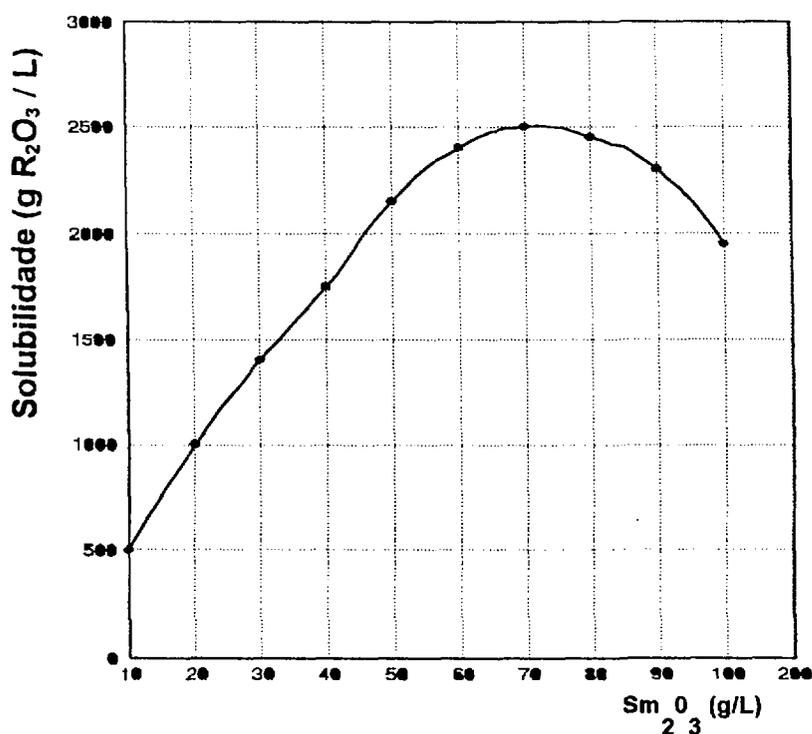


Figura II-9: Comportamento da solubilidade do carbonato de samário em função da concentração de samário no sistema $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Examinando-se as TABELAS II.15, II.16, II.17, II.18 e II.19 e as Figuras II.5, II.6, II.7, II.8 e II.9 nota-se que o aumento da concentração dos cloretos de terras raras leves contribui para o aumento da solubilização dos correspondentes carbonatos na mistura carbonato de amônio/hidróxido de amônio, passando por um máximo de concentração e diminuindo em seguida. Para o samário e o neodímio, a solubilização aumenta em função da concentração até 70 $\text{g R}_2\text{O}_3/\text{L}$, diminuindo em seguida. Para praseodímio e o cério este efeito é notado até 40 $\text{g R}_2\text{O}_3/\text{L}$, depois a solubilidade diminui.

BIBLIOGRAFIA

- [1]- Firsching, F.Henry and Javad Mohammadzadel, Journal of Chemical and Engineering Data, 3(1986)40-42.
- [2]- Fischer, W., Muller, J., and Niemann, K.E., Z.anorg.allgem Chem.63(1955) 282.
- [3]- Press, J., and A.Dussik, Z.anorg.allgem. 13(1923) 175
- [4]- Meyer, R.J., Z.anorg.Chem., 4(1904)97
- [5]- Yamaguchi, Q.Kimigiura and K.Shimizu, Z.anorg.allgem.Chem., 514, (1984) 205.
- [6]- Jaffe, H.W., Meyrowiiz, R.; Evans, W.T. Jr., Am.Mineral 36(1953)741
- [7]- Pecora, W.T., Kerr, J.H., Am.Mineral 36(1953)1169
- [8]- Ambrozhi, W.N., Luchnikova, B.S., Sidorova, M.I., Zh. Neorg.Khim., 5 (1960) 366.
- [9]- Ross, S.D., Goldsmith, J.A., Spectrochim.Acta A20(1964)781
- [10]- Pannetier, G., Nataf, J., Dereine, A., Bull.Sc.Chim.Fr.2, (1965) 318.
- [11]- Charles, R.G., J.Inorg.Nucl.Chem.27(1965)1498
- [12]- Sastry, R.L.N., Yoganarisimhan, S.R., Mehrota, P.N., Rao, O.N.R., J.Inorg.Nucl.Che.28 (1966) 1165.
- [13]- Shing, D.R., Brick, H.A., Inorg.Chem.7(1968)1340
- [14]- Tselik, I.N.; Shvartsman V.Ya; Fedorenko, V.D. Russ.J.Inorg.Chem.13(1968)53.
- [15]- Caro, P.E., Lamaitre-Blaise, M., Acad.Sci., Ser.C.267(1968)1594
- [16]- Caro, P.E., Lamaitre-Blaise, M., Acad.Sci., Ser.C269(1970)677
- [17]- Caro, P.E., Lamaitre-Blaise, M., Dexpert, H., Saw J.C.R.Acad.Sci.Ser.(C)272(1971)57.
- [18]- Wakita, H.; Nagashima, K.: Bull.Chem.Soc.Japn.45(1972)2476.
- [19]- Tareen, J.A.K.; Kutty, T.R.N., J.Cryst.Growth 50(1980)527
- [20]- Nagashima, K., Wakita, H., Mochizuki, A., Bull.Chem.Soc.Jpn., 46 (1973) 152.
- [21]- Hinode, Hirofumi, Renu Sharm and Leroy Eyring, Journal of Solid State Chemistry 84(1990)102.
-

-
- [22]- Head, E.L. and C.H. Holley, Jr., in "Rare Earth Research" (K. Norres, ed.) vol. 2, 5, Gord & Breach, New York (1964).
- [23]- Saluski, M.L. and L.L. Quill, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 3306
- [24]- Taketatsu, Tomitsugu, Bull. Chem. Soc. Japan, 35 (1962) 1573.
- [25]- Taketatsu, Tomitsugu, Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (1963) 549.
- [26]- Taketatsu, Tomitsugu, Analytica Chimica Acta, 32 (1965) 40.
- [27]- Sinha, S.P. - Fresenius Z. Anal. Chem. (1982).
- [28]- Tomida, E.K., Public. I.Q. USP (1975). Tese de doutorado.
- [29]- Dantas, E.E. Keiko e A. Abrão, Anais da Assoc. Bras. Quimica, 33 (1-4) (1982) 43.
- [30]- Treadwell, F.P., Tratado de Química Analítica, Analisis Qualitativo, Manuel Marin, Editor, Barcelona, 1944, p. 556-57.
-

CAPÍTULO III

PERÓXICARBONATOS DE TERRAS RARAS - UMA NOVA SÉRIE DE COMPOSTOS.

INTRODUÇÃO.

Explorou-se no capítulo anterior alguns aspectos do comportamento dos carbonatos de terras raras em carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio, com ênfase na otimização da melhor solubilidade dos carbonatos de terras raras, que, agora, torna viável a síntese dos peróxidos de TR, via matéria prima, os óxidos de terras raras de alta pureza, obtidos no primeiro capítulo. Os estudos propostos contribuem para o aumento progressivo de conhecimentos sobre a química das terras raras, possibilitando uma ampla aplicação de novos recursos no desenvolvimento de uma tecnologia própria de fracionamento, purificação e controle analítico das terras raras.

Numa série de experimentos exploratórios, verificou-se que com a adição de água oxigenada aos carbonatos (complexos) de TR resultava um precipitado. Este foi identificado como peróxido de TR. A partir desta descoberta fez-se o estudo sistemático da precipitação das TR leves (La, Ce, Pr, Nd e Sm) em carbonato de amônio e carbonato de amônio/hidróxido de amônio com água oxigenada.

Neste capítulo apresentam-se a síntese, caracterização e o estudo termoanalítico dos peroxicarbonatos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário - uma nova série de compostos, ainda não descritos na literatura.

O método de preparação dos peroxicarbonatos consistiu na adição de peróxido de hidrogênio sobre uma solução dos carbonatos complexos de terras raras. Para a preparação dos carbonatos solúveis de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário usaram-se os conhecimentos provenientes dos estudos realizados no

capítulo anterior. Estudou-se antes a solubilização das TR em carbonato de amônio e misturas carbonato de amônio / hidróxido de amônio.

Para a caracterização dos novos compostos de terras raras, as seguintes análises foram realizadas:

- 1- Determinação gravimétrica dos óxidos totais,
- 2- Determinação complexométrica das terras raras,
- 3- Determinação de Hidrogênio, Carbono e Nitrogênio; e
- 4- Determinação de Oxigênio por iodometria.

A sensibilidade da reação do iodeto a iodo por oxidação, devido à liberação de oxigênio, na dissolução da amostra em meio ácido com KI dissolvido, caracterizou qualitativamente e quantitativamente a ligação (O-O) na amostra. Procurou-se o reconhecimento destes novos compostos por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, para se estabelecer finalmente a correspondência estequiométrica. As bandas características de estiramento de C-O encontradas nos espectros do infravermelho e o teor de carbono determinado por microanálise confirmaram a presença de (CO_3^{2-}) nos compostos. A partir da análise térmica por TG-DTG e DSC, procurou-se avaliar a estabilidade térmica, estequiometria e propor o mecanismo do processo de termodecomposição.

PARTE EXPERIMENTAL .

1- Ensaio Preliminares / Observações .

Descreve-se aqui a preparação dos peróxidos de TR a partir de carbonatos de TR solubilizados, constituindo-se este item em uma seqüência de “Ensaio preliminares/Observações” que foram descritos no capítulo II (página 63).

1.1- Peróxido de lantânio.

Ao filtrado (solução de carbonato complexo de lantânio) adicionou-se peróxido de hidrogênio em excesso, observando-se precipitação imediata do peróxido de lantânio, que se forma como flocos brancos. O volume de precipitado de peróxido de lantânio é muito pequeno, concluindo-se que a formação do complexo de carbonato de lantânio no meio carbonato de amônio/hidróxido de amônio é pouco eficiente.

Ao filtrado do peróxido de lantânio adicionou-se ácido clorídrico até meio levemente ácido e em seguida ácido oxálico, não se observando a precipitação do oxalato de lantânio.

A precipitação do peróxido de lantânio se dá imediatamente, não apresentando qualquer dificuldade. Havendo complexo de carbonato de lantânio solúvel na solução ocorre precipitação do peróxido de lantânio, após a adição de peróxido de hidrogênio. A precipitação é imediata e quantitativa.

1.2- Peróxido de cério.

A solução de carbonato complexo de cério, recém-preparada, adicionou-se peróxido de hidrogênio, obtendo-se, imediatamente, um precipitado avermelhado-tijolo. Filtrou-se e examinou-se o filtrado, incolor, límpido, com ácido oxálico, após sua acidificação com ácido clorídrico. Não ocorreu a precipitação do oxalato de cério. A precipitação do peróxido de cério foi quantitativa. O precipitado de peróxido de cério após secagem apresentou cor amarela.

1.3- Peróxido de praseodímio.

Adicionou-se à solução verde de carbonato complexo de praseodímio o peróxido de hidrogênio, resultando um precipitado verde. Deixou-se o precipitado

sedimentar por dez minutos e em seguida filtrou-se. O filtrado era límpido e nele se fez teste com ácido oxálico, não ocorrendo precipitação, isto é, a precipitação é quantitativa. O precipitado seco apresentou cor verde.

1.4- Peróxido de neodímio.

À solução límpida de carbonato complexo de neodímio adicionou-se peróxido de hidrogênio, ocorrendo precipitação imediatamente. Filtrou-se o precipitado e fez-se teste de neodímio no filtrado, após sua acidificação com ácido clorídrico e adição de ácido oxálico, não ocorrendo formação de oxalato de neodímio. Assim, a precipitação do peróxido de neodímio é quantitativa. Secou-se o peróxido, cuja cor é azulada.

1.5- Peróxido de samário.

À solução de carbonato complexo de samário adicionou-se peróxido de hidrogênio, ocorrendo a precipitação instantaneamente. Decorridos 10 minutos, filtrou-se o peróxido de samário, amarelo, flocoso. O filtrado apresentou-se límpido e isento de samário, comprovando-se pela reação com ácido oxálico. Portanto, a precipitação foi quantitativa. Secou-se o precipitado a 110°C, o qual se apresentou amarelado.

1.6- Peróxido de európio.

À solução de carbonato complexo de európio adicionou-se peróxido de hidrogênio, ocorrendo a precipitação imediata do peróxido, branco, em flocos. Separou-se o precipitado por filtração 10 minutos depois. O filtrado apresentou-se límpido, incolor e isento de európio pela reação com ácido oxálico em meio ácido. Secou-se o precipitado a 110°C.

1.7- Peróxido de gadolínio.

À solução de carbonato complexo de gadolínio, adicionou-se peróxido de hidrogênio, ocorrendo precipitação imediatamente. O precipitado apresentou-se branco e floculoso. Separou-se o precipitado por filtração após 40 minutos. Uma alíquota do filtrado, límpido, incolor, tratado com ácido oxálico mostrou que a precipitação do peróxido foi quantitativa. Secou-se o peróxido a 110°C, que se apresentou então como sólido branco.

1.8- Peróxido de disprósio.

À solução de carbonato complexo de disprósio, adicionaram-se 5 mL de peróxido de hidrogênio, observando-se que já com as primeiras gotas aparecia o precipitado branco de peróxido de disprósio. A precipitação foi instantânea. Separou-se o precipitado por filtração. O filtrado apresentou-se incolor e límpido. Feito o teste com ácido oxálico, depois de acidulado com HCl, observou-se uma leve turbidez, podendo-se considerar que a precipitação do peróxido foi praticamente quantitativa.

1.9- Peróxido de hólmio.

À solução de carbonato complexo de hólmio, adicionaram-se 5 mL de peróxido de hidrogênio, observando a ocorrência de precipitado nas primeiras gotas. A precipitação é imediata. Separou-se o precipitado por filtração 5 minutos depois. O filtrado era límpido e incolor. Feito o teste com ácido oxálico em meio ácido observou-se apenas uma leve turbidez, indicando que a precipitação do peróxido foi quase completa. Secou-se o precipitado a 110°C.

1.10- Peróxido de érbio.

Adicionou-se peróxido de hidrogênio à solução de carbonato complexo de érbio. Observou-se a formação de um precipitado ao adicionar o peróxido de hidrogênio, mas que redissolve imediatamente, a mistura permanecendo límpida, pelo menos durante 2 horas, que foi o tempo de observação neste experimento. Decorridas 24 horas, havia ocorrido a precipitação. Separou-se o precipitado de cor rosa por filtração e examinou-se o filtrado, após acidificação, com ácido oxálico. Observou-se formação de turvação, indicando-se que a precipitação do peróxido de érbio foi quase completa. Secou-se o precipitado a 110°C.

A precipitação do peróxido de érbio não é imediata, mas, por enquanto, se observou que permanece límpida a mistura após a adição de peróxido de hidrogênio pelo menos por 2 horas. Em 24 horas a precipitação foi quase completa, mas foi possível detectar érbio no filtrado pela reação com ácido oxálico em meio ácido.

1.11- Peróxido de túlio.

À solução de carbonato complexo de túlio, adicionaram-se 4 mL de peróxido de hidrogênio, lentamente. Observou-se a formação de um precipitado branco, mas que logo se redissolveu. Decorridos alguns minutos, observou-se a presença de alguns flocos, mas notou-se que a precipitação do peróxido de túlio não foi completa. Decorrida a primeira hora, ainda não havia ocorrido a precipitação do peróxido. Observado depois de 24 horas, havia ocorrido a precipitação. Separou-se o precipitado por filtração em papel e o secou a 110°C. O filtrado ainda apresentava túlio, pelo teste com ácido oxálico em meio ácido.

A precipitação do peróxido de túlio é demorada (entre 1 e 24 horas) e não foi quantitativa, pelo menos nas condições deste experimento.

1.12- Peróxido de itérbio.

À solução de carbonato complexo de itérbio adicionou-se peróxido de hidrogênio. Não se observou formação de precipitado imediatamente. A solução permaneceu límpida por algumas horas. Observada após 48 horas havia se formado um precipitado branco, que foi filtrado com facilidade. O filtrado ainda apresentou leve precipitação com ácido oxálico, depois de acidificado com ácido clorídrico.

A precipitação do peróxido de itérbio apresenta um período de retardamento, isto é, só ocorre depois de algumas horas. Permite-se assim afirmar que as terras raras têm comportamento diferenciado. Por exemplo, cério e praseodímio são precipitados imediatamente. Este comportamento permitirá fazer interessantes fracionamentos no sistema carbonatos de terras raras-peróxido de hidrogênio. Também, a precipitação do peróxido de itérbio não foi completa, como nos exemplos do cério e praseodímio, podendo-se detectar itérbio no filtrado pela reação com ácido oxálico, mas pode-se, por outro lado, afirmar que mais de 95% do itérbio foi precipitado.

Os experimentos mostraram que à medida que aumenta Z, a solubilização dos carbonatos das terras raras vai ficando cada vez mais fácil. Por outro lado parece que com Z crescente a precipitação dos peróxidos fica mais lenta, isto é,

há efeito cinético, o qual poderá ser explorado para o fracionamento das terras raras, pelo menos em alguns grupos: terras raras que precipitam imediatamente, como Ce, Pr, Nd poderão ser separadas das outras que demoram mais para precipitar.

2- Peróxidos de Terras Raras (La, Ce, Pr, Nd e Sm): Obtenção no Sistema $H_2O_2 / NH_4OH / (NH_4)_2CO_3$.

2.1- Reagentes e materiais.

Soluções de (expressas em R_2O_3):

- cloreto de lantânio 20 g/L,
- cloreto de cério 40 g/L,
- cloreto de praseodímio 40 g/L,
- cloreto de neodímio 70 g/L e
- cloreto de samário 70 g/L

Obtidas a partir dos óxidos com pureza de 99,9 % produzidas como descrito no capítulo I.

Solução de:

- carbonato de lantânio,
- carbonato de cério,
- carbonato de praseodímio,
- carbonato de neodímio e
- carbonato de samário

Obtidas a partir dos cloretos respectivos, de modo a alcançar a máxima solubilidade do carbonato de terra rara, como descrito no capítulo II.

- Carbonato de amônio PA (NUCLEAR), cristalizado.
 - Hidróxido de amônio PA (MERK).
 - Peróxido de hidrogênio PA 30 % (SYNTH).
-

2.2- Procedimento.

Precipitação dos peróxidos de terras raras.

Sob agitação constante, à temperatura ambiente, adicionou-se peróxido de hidrogênio 30% à solução de carbonatos de terras raras recém preparada. O precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água desmineralizada e secado em estufa a 80°C.

Observou-se que o precipitado de peróxidos de algumas terras raras, após secagem a 80°C, durante 4 horas, apresentou uma coloração diferente daquela característica do óxido de partida.

Apresenta-se na TABELA III-1 a cor de cada peróxido sintetizado, seco, e sua comparação com o respectivo óxido.

TABELA III-1

Cor dos peróxidos e óxidos de terras raras.

Elemento	COR	
	peróxido	óxido
La	branco	branco
Ce	amarelo	creme
Pr	verde	preto
Nd	azul/lilás	azul/lilás
Sm	amarelo	creme

3- Caracterização.

3.1- Determinação gravimétrica dos óxidos totais.

Pesar uma porção da amostra em cadinho de platina previamente tarado. Calcinar a 900°C por 1 hora. Deixar esfriar em dessecador e pesar. Relacionar a massa pesada (Ln_2O_3) com o lantanídeo e calcular o percentual de Ln.

3.2- Titulação das TR por complexometria.

Além da determinação simples do teor de TR nestes compostos por gravimetria, fez-se também a determinação por titulação complexométrica com EDTA [1].

3.3- Reconhecimento dos peróxidos de terras raras.

Um ensaio qualitativo para o reconhecimento dos peróxidos de terras raras é feito pela reação com iodeto de potássio em meio levemente ácido. Observa-se a rápida e flagrante geração de iodo elementar. Este teste pode ser feito em microtubo de ensaio e mesmo sobre um papel de filtro (reação de toque), usando-se uma pequena alíquota do composto secado a 80°C.

3.4- Determinação de oxigênio por iodometria.

Descreve-se aqui um método para a determinação de oxigênio ativo em peróxidos de terras raras, por dissolução em ácido clorídrico na presença de iodeto de potássio. Titula-se o iodo liberado com solução de tiosulfato e amido como indicador. O íon triiodeto corresponde à taxa de oxigênio ativo. O método se aplica à determinação rotineira dos peróxidos de terras raras.

Oxigênio ativo.

Define-se oxigênio ativo como o oxigênio em excesso com relação aos sesquióxidos das terras raras, especialmente nos casos do cério, praseodímio e térbio. Faz-se a determinação do oxigênio ativo dissolvendo-se o óxido com ácido na presença de iodeto de potássio. Determina-se o iodo livre com tiosulfato e amido como indicador. A oxidação de iodeto a iodo indica a presença de um óxido superior, até agora especialmente descrito para os elementos cério, praseodímio e térbio [2].

Reagentes:

1- Amido 2,5 g/L.

Tratar 2,5 g de amido solúvel com água fervente até dissolução, esfriar e completar a um litro com água. Usar soluções recentemente preparadas.

2-Tiosulfato de sódio 0,1 M.

Pesar 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e dissolver em água quente. Adicionar 0,1 g de Na_2CO_3 , esfriar e completar a um litro.

3- Tiosulfato de sódio 0,01 M.

Preparar por diluição da solução estoque e padronizar.

Padronização.

Pesar aproximadamente 0,1 g de iodato de potássio e dissolver com ácido sulfúrico 20 g/L. Pesar 2 g de iodeto de potássio e dissolver em água. Adicionar a solução de iodato à de iodeto. Agitar. Completar o volume a 250 mL com ácido sulfúrico 20 g/L em balão volumétrico. Pipetar uma alíquota de 25 mL e acertar o pH a

2. Adicionar 1 mL de amido. Titular com tiosulfato de sódio até o desaparecimento da coloração azul. Conservar a solução padrão em frasco âmbar.

4- Solução de iodeto de potássio

Preparar solução de iodeto de potássio 1 g/L dissolvendo o sal em água desmineralizada. Conservar a solução em frasco âmbar.

Dissolução do peróxido de terras raras,

Pesar analiticamente aproximadamente 100 mg do peróxido, transferi-lo para um erlenmeyer usando 100 mL de solução de KI 1 g/L. Adicionar lentamente e sob agitação constante uma solução de HCl 1:1 à temperatura ambiente. Adicionar 5 mL de solução de amido e titular com tiosulfato 0,01 M. Calcular a taxa de oxigênio ativo.

3.5- Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

O teor destes elementos nos compostos sintetizados foi determinado no laboratório da Central Analítica do IQ-USP, utilizando o Elemental Analyser 2400 CHN da Perkin Elmer.

3.6- Espectro de absorção na região do infravermelho.

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido no Laboratório da Central Analítica do IQ-USP, utilizando o espectrofotômetro 1750 da Perkin-Elmer com transformada de Fourier. A amostra foi preparada em pastilha de KBr. A faixa do número de onda foi de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.7- Estudo Termoanalítico.

3.7.1- Curvas TG/DTG.

Para termogravimetria usou-se a termobalança TGA-50 da Shimadzu. A curva TG foi obtida na faixa de temperatura de 25 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e/ou ar comprimido (fluxo de 50 mL/min.), cadinho de platina, razão de aquecimento 10°C/minuto e massa de amostra entre 2 e 7 mg. A curva DTG foi obtida extraindo a 1ª derivada da curva TG.

3.7.2- Curva DSC.

A curva DSC foi obtida a partir da célula DSC-25 pertencente ao sistema TA 4000 da Mettler, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo de 50 mL/minuto) utilizando cadinho de alumínio e razão de aquecimento de 10^o/minuto.

4- Resultados.

4.1- Lantânio.

4.1.1- Fórmula Mínima do Composto.

Apresentam-se na TABELA III-2 os valores das várias determinações realizadas para o composto de lantânio, sugerindo a provável fórmula mínima, obtido por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de lantânio em meio carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

TABELA III-2

Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de lantânio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

%Ln		%O		%C		%H		%H ₂ O		Fórmula Mínima Provável
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
61,4	61	7,1	7,3	5,3	5,0	0,6	0,7	4,98	5,06	La ₂ O ₂ (CO ₃) ₂ 1,25H ₂ O

calc.= calculado

exp.= experimental

4.1.2- Curvas TG/DTG - Atribuições.

Na TABELA III-3, apresentam-se os resultados obtidos a partir das curvas TG-DTG do composto de lantânio, sob atmosfera de ar sintético, que está de acordo com o composto La₂O₂(CO₃)₂1,25H₂O, como proposto na TABELA III-2.

TABELA III-3

Resultados obtidos a partir das curvas TG-DTG do composto de lantânio sob atmosfera de ar sintético. Fórmula mínima: La₂O₂(CO₃)₂1,25H₂O.

Amostra	Massa Inicial (mg)	ΔT(TG-DTG) (°C)	Perda de Massa		Atribuição
			(mg)	(%)	
Lantânio	4,543	50-200	0,23	5,06	H ₂ O
		200-500	0,60	13,21	O ₂ + CO ₂
		500-900	0,44	9,45	CO ₂

4.1.3- Curvas TG/DTG

Apresentam-se na Figura III-1 as curvas TG-DTG para a amostra de peróxido de lantânio no intervalo de temperatura ambiente até 900°C (temperatura de formação do óxido de lantânio estável).

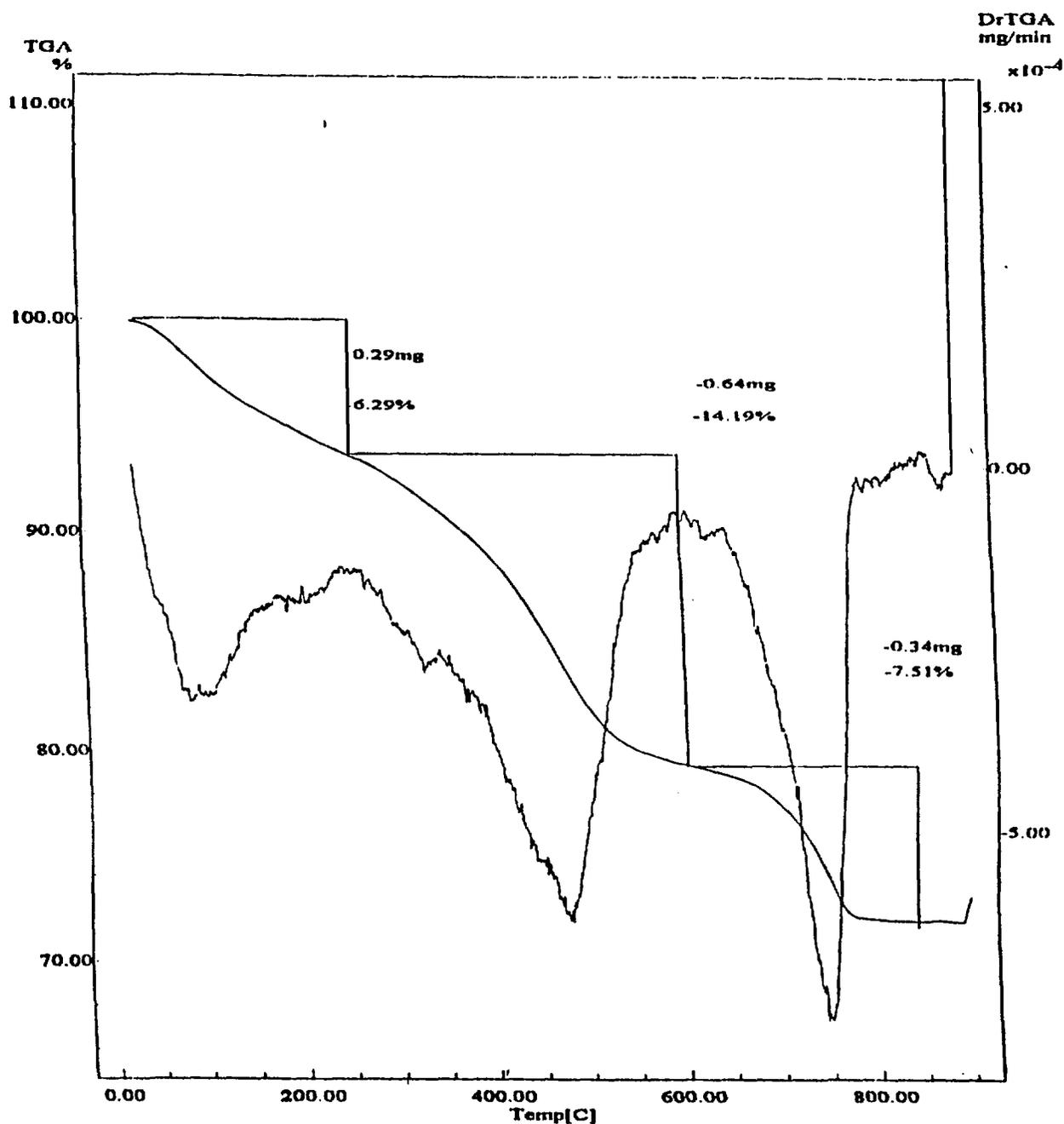


Figura III-1: Curvas TG e DTG do peróxido de lantânio sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/minuto.

4.2- Cério.

4.2.1- Fórmula mínima do composto.

Apresentam-se na TABELA III-4 os valores das várias determinações realizadas para o composto de cério, obtido por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de cério/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

TABELA III-4

Dados analíticos do composto de cério obtido por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de cério em carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

%Ln		%O		%C		%H		%H ₂ O		Fórmula Mínima Provável
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
-----	72,3	-----	6,4	-----	1,51	-----	0,78	-----	5.66	

4.2.2- Espectro de absorção na região infravermelho do peróxido de cério.

Na Figura III-2 apresenta-se o espectro de absorção na região do infravermelho característico da amostra do peróxido de cério.

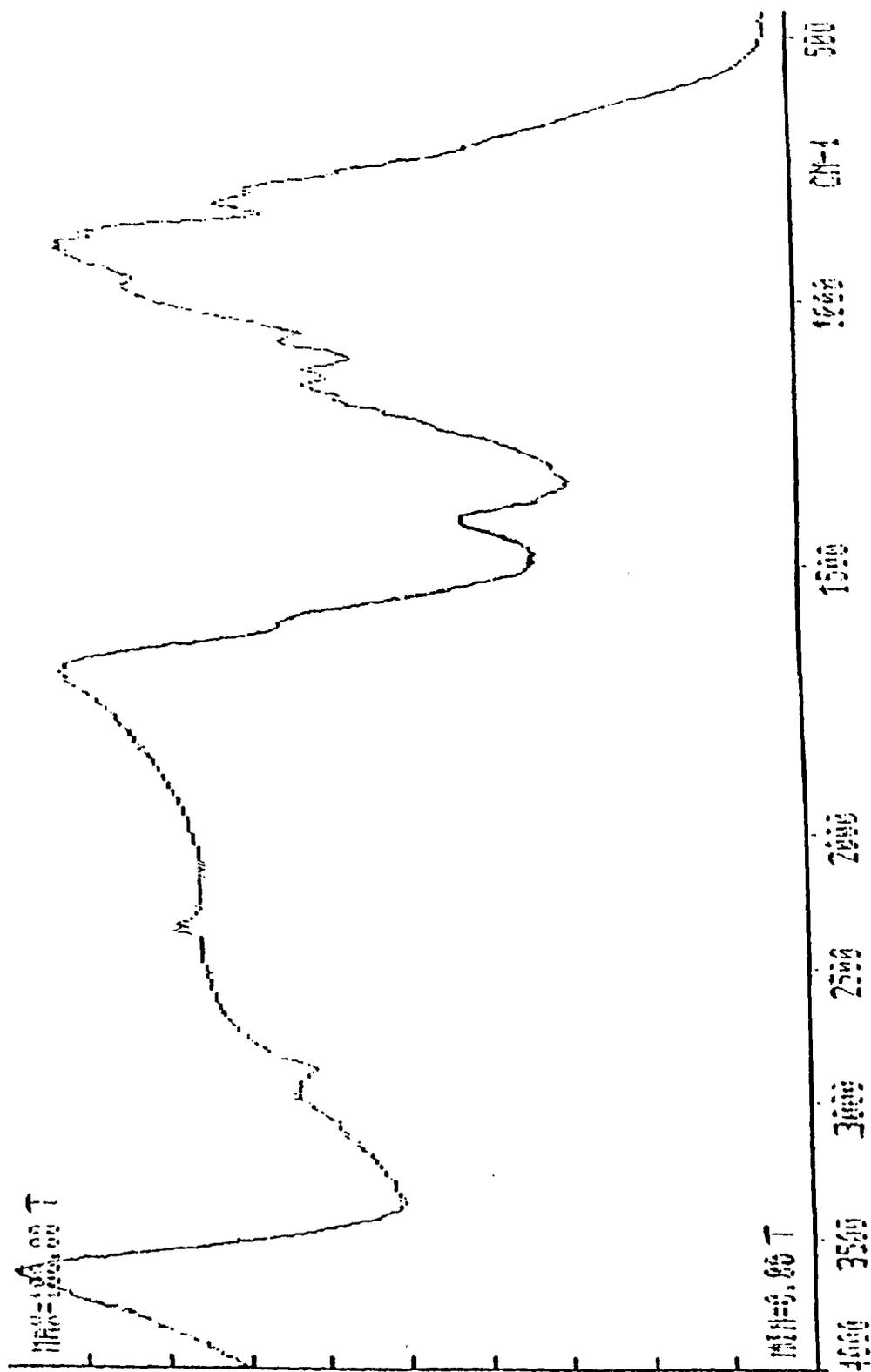


Figura III-2: Espectro de absorção do peróxido de cério na região do infravermelho.

4.2.3- Curvas TG e DTG: Atribuições.

Na tabela III-5, apresentam-se os resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de cério, sob atmosfera de nitrogênio.

TABELA III-5

Resultados obtidos a partir das curvas TG-DTG do composto de cério sob atmosfera de nitrogênio.

Amostra	Massa Inicial (mg)	$\Delta T(TG-DTG)$ (°C)	Perda de Massa		Atribuição
			(mg)	(%)	
Cério	6,977	0-200	0,39	5,66	H ₂ O
		200-900	0,39	4,99	O ₂ + CO ₂

4.2.4- Curvas TG/DTG para o peróxido de cério.

Apresentam-se na Figura III-3 as curvas de perda de massa TG-DTG para a amostra de Cério, no intervalo de temperatura ambiente até 900°C (temperatura de formação do óxido de cério estável).

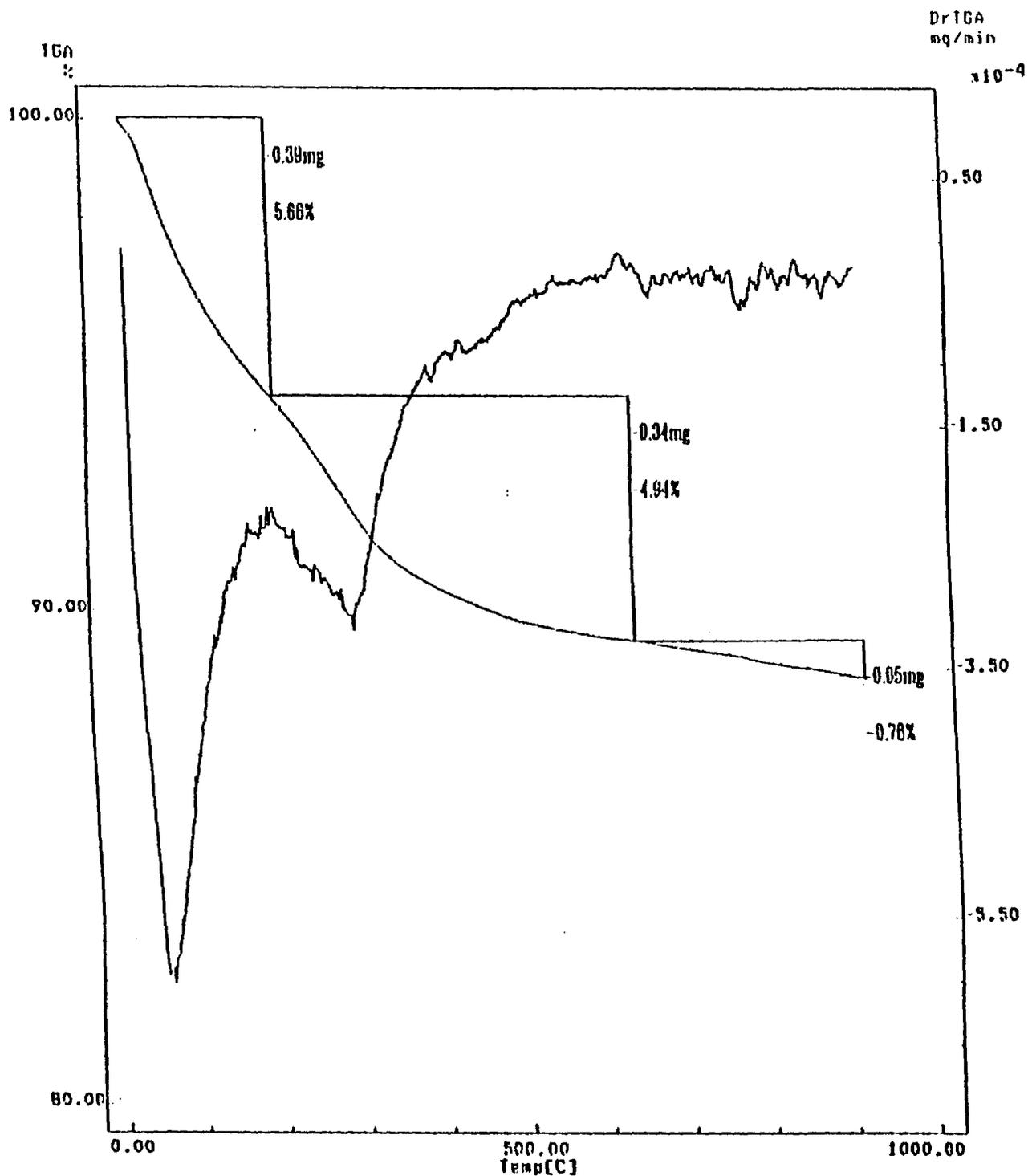


Figura III-3: Curvas TG e DTG para a amostra de cério sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C/minuto.

4.2.5- Curva DSC.

Na Figura III-4 apresenta-se a variação de entalpia para a amostra de cério no intervalo de temperatura de 50 até 550°C. Na Figura III-5 e na Figura III-6, a curva DSC no intervalo de temperatura 50°C-150°C e 220°C-350°C, respectivamente.

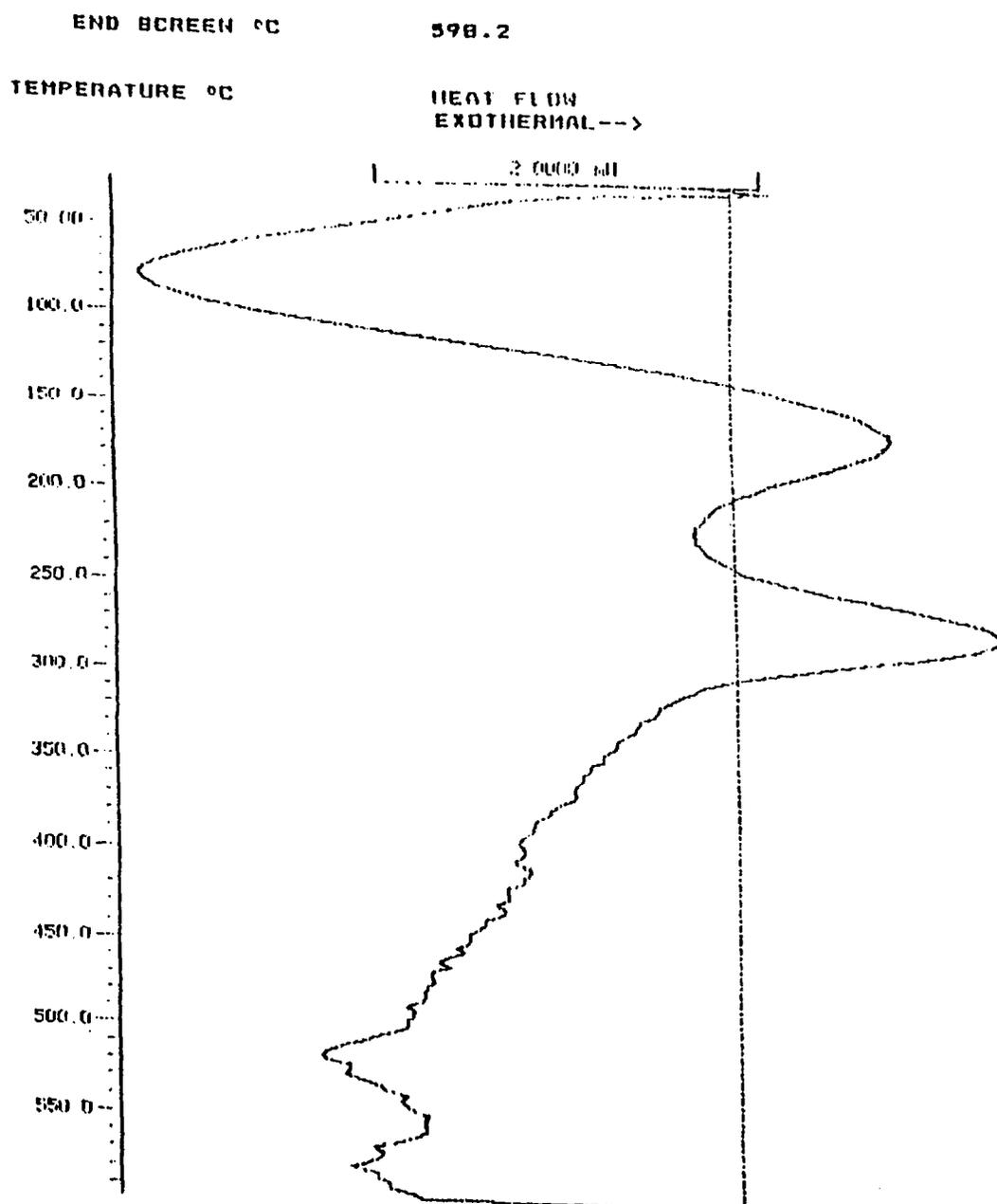


Figura III-4: Curva DSC da amostra de cério sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10°C/minuto, no intervalo de temperatura 50 - 550°C.

PEAK INTEGRATION

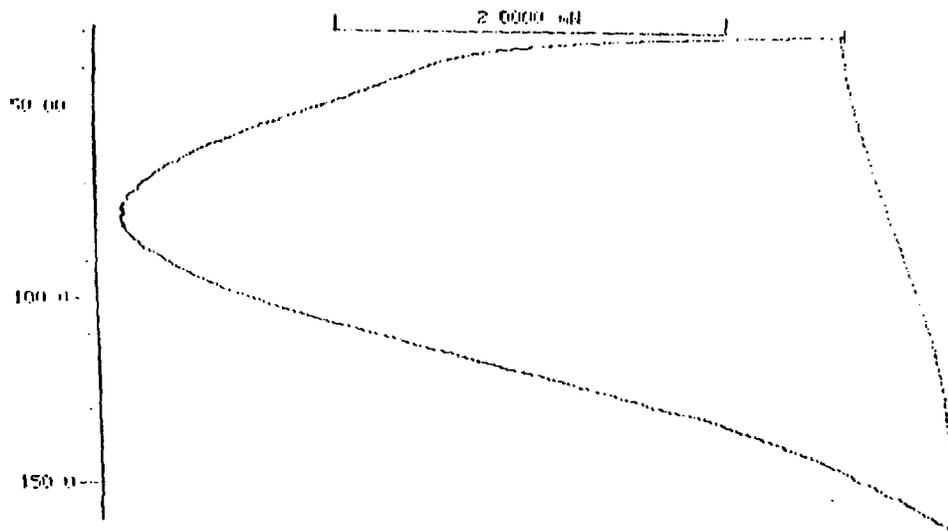
21-AUG-94 23:40

21-AUG-94 22:15 **

PEAK INTEGRATION
 DYN/ISD 1/2 1
 AUTOLIMIT 0/1 1
 START 29
 END 160
 BASELINE TYPE B
 PLOT CH 10
 PLOT MODE 101
 IDENT. NO. 140.12
 RATE K/MIN. 10
 WEIGHT mg 8.404

AUTOLIMITS
 WARNING B
 WARNING 9

TEMPERATURE °C HEAT FLOW
 EXOTHERMAL-->



PH ENDO mJ 1877.5
 AH J/G 223.40
 PEAK TEMP. °C 79.3

***** METTLER TA4000 SYSTEM *****

Figura III-5: Curva DSC da amostra de cério sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10°C/minuto, no intervalo de temperatura de 50 a 150°C.

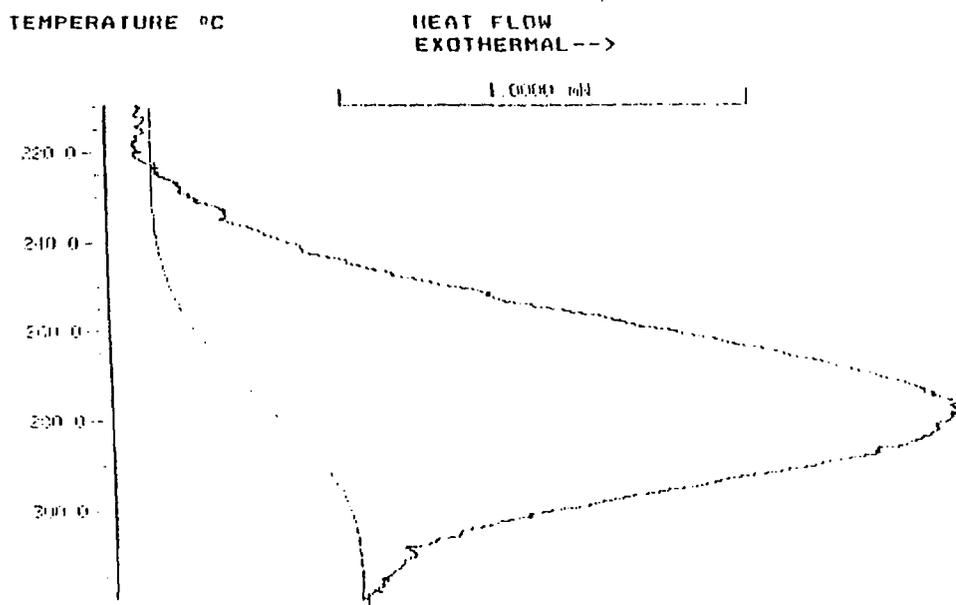
```

PEAK INTEGRATION
21-AUG-94 23:27
21-AUG-94 22:15 **

PEAK INTEGRATION
DYN/ISO 1/2 1
AUTOLIMIT 0/1 1
START 210
END 320
BASELINE TYPE 8
PLOT CM 10
PLOT MODE 101

IDENT. NO. 140.12
RATE K/MIN. 10
WEIGHT mg 8.404

ONSET TEMP. °C 223.3
WARNING 9
    
```



```

ALL EXD mJ 437.76
ALL J/G 52.089
PEAK TEMP. °C 276.3
    
```

***** METTLER TA4000 SYSTEM *****

Figura III-6: Curva DSC da amostra de Cério sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10^oC/minuto, no intervalo de temperatura de 220^oC a 310^oC.

4.3- Praseodímio.

4.3.1- Fórmula mínima do composto.

Apresentam-se na TABELA III-6 os valores das várias determinações realizadas para o composto de praseodímio, sugerindo sua fórmula mínima provável. obteve-se o composto por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de praseodímio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

TABELA III-6

Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de praseodímio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

%Pr		%O		%C		%H		%H ₂ O		Fórmula Mínima Provável
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
61,4	63,4	7,0	7,1	5,2	5,0	0,6	0,7	5,5	5,9	Pr ₂ O ₂ (CO ₃) ₂ 1,4H ₂ O

4.3.2- Curvas TG-DTG - Atribuições.

Na Tabela III-7, apresentam-se os resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de praseodímio, sob atmosfera de ar sintético, que está de acordo com o composto Pr₂O₂(CO₃)₂1,3 H₂O, como proposto na Tabela III-6.

TABELA III-7

Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de praseodímio sob atmosfera de ar sintético.

Amostra	Massa Inicial (mg)	ΔT (TG-DTG) (°C)	Perda de Massa		Atribuição
			(mg)	(%)	
Praseodímio	4,766	50-200	0,28	5,90	H ₂ O
		200-900	0,94	19,72	O ₂ + CO ₂

4.3.3- Curvas TG e DTG.

Apresentam-se na Figura III-7 as curvas de perda de massa TG-DTG para a amostra de peróxido de praseodímio no intervalo de temperatura ambiente até 900°C (temperatura de formação do óxido de praseodímio estável).

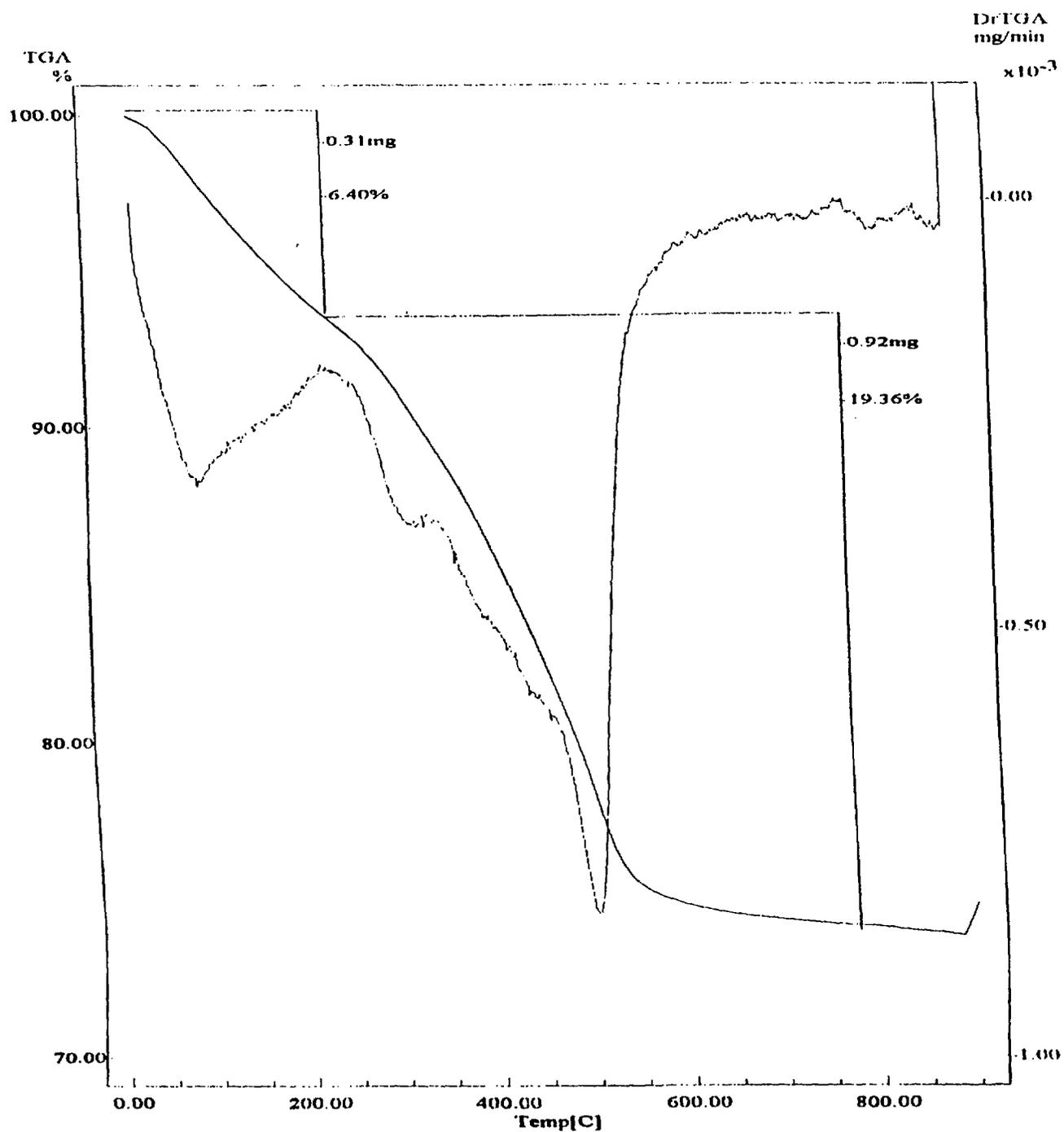


Figura III-7: Curvas TG e DTG do peróxido de praseodímio sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de 10⁰C/minuto.

4.4- Neodímio.

4.4.1- Fórmula mínima do composto

Apresentam-se na TABELA III-8 os valores das várias determinações realizadas para o composto de neodímio, sugerindo a composição mais provável, obtido por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de neodímio no sistema $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$.

TABELA III-8

Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de neodímio/carbonato de amônio/hidróxido de amônio.

%Nd		%O		%C		%H		%H ₂ O		Fórmula Mínima Provável
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
60,5	61	6,7	6,8	5,0	4,8	0,84	1,0	7,5	7,1	$\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2\text{2H}_2\text{O}$

4.4.2- Curvas TG-DTG - Atribuições

Na TABELA III-9, apresentam-se os resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de neodímio, sob atmosfera de ar sintético, que está de acordo com o composto $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2\text{2H}_2\text{O}$, como proposto na TABELA III-8.

TABELA III-9

Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG do composto de neodímio, sob atmosfera de ar sintético.

Amostra	Massa Inicial (mg)	$\Delta T(TG-DTG)$ (°C)	Perda de Massa		Atribuição
			(mg)	(%)	
Neodímio	4,258	50-250	0,30	7,10	H ₂ O
		250-600	0,71	16,71	CO ₂ + O ₂
		600-900	0,16	3,83	CO ₂

4.4.3- Curvas TG - DTG.

Apresentam-se na Figura III-8 as curvas TG-DTG para a amostra de peróxido de neodímio no intervalo de temperatura ambiente até 900°C (temperatura de formação do óxido de neodímio estável).

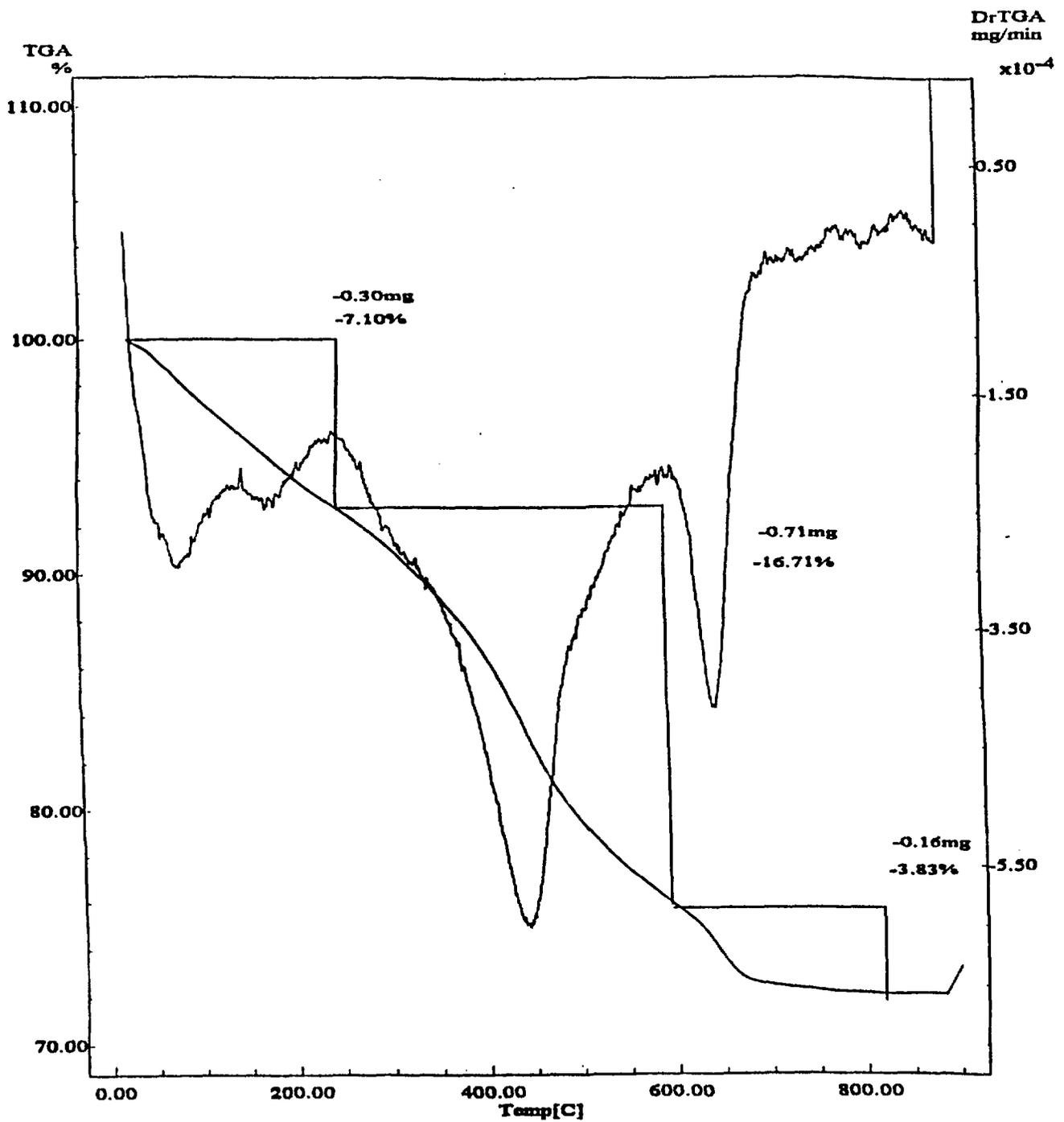


Figura III-8: Curvas TG e DTG do peróxido de neodímio sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/minuto.

4.5- Samário.

4.5.1- Fórmula mínima do composto,

Apresentam-se na TABELA III-10 os valores das várias determinações realizadas para o composto de samário, sugerindo a provável estequiometria, obtida por adição controlada de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de samário no sistema $\text{Sm}^{3+} / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 / \text{NH}_4\text{OH}$.

TABELA III-10

Composto obtido por adição de peróxido de hidrogênio sobre solução de carbonato de samário/carbonato de amônio/Hidróxido de amônio.

%Sm		%O		%C		%H		%H ₂ O		Fórmula Mínima Provável
calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	
60,4	61	6,4	6,4	4,8	4,7	1,0	1,0	9,0	8,0	$\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

4.5.2- Espectro infravermelho do peróxido de samário.

Apresenta-se na Figura III-9 o espectro para o peróxido de samário na região do infravermelho.

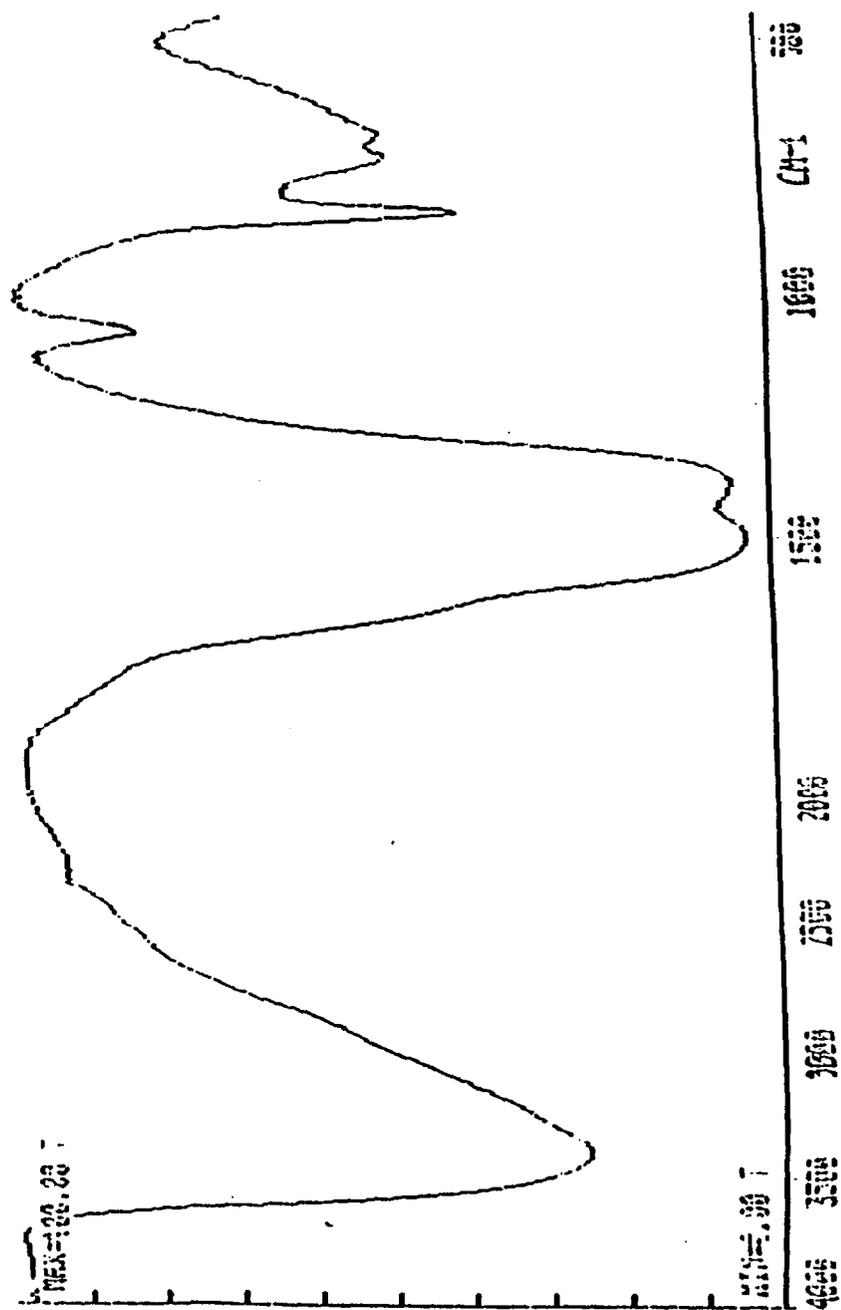


Figura III-9: Espectro de absorção do peróxido de samário na região do infravermelho.

4.5.3- Curvas TG/DTG - Atribuições.

Na TABELA III-11, apresentam-se os resultados obtidos pelas curvas TG-DTG da amostra de samário, sob atmosfera de nitrogênio, compatível com o composto $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ proposto na TABELA III-10.

TABELA III-11

Resultados obtidos pelas curvas TG-DTG (Fig. III-10) do composto de samário sob atmosfera de nitrogênio. Fórmula mínima: $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Amostra	Massa Inicial (mg)	ΔT (TG-DTG) (°C)	Perda de massa		Atribuição
			(mg)	(%)	
Samário	2,603	0-100	0,09	3,64	H ₂ O
		100-200	0,11	4,07	H ₂ O
		200-550	0,46	17,18	CO ₂ + O ₂
		550-800	0,11	4,33	CO ₂

4.5.4- Curvas TG/DTG.

Na Figura III-10 apresentam-se as curvas TG-DTG para a amostra de peróxido de samário no intervalo de temperatura ambiente até 850°C (temperatura de formação do óxido de samário estável).

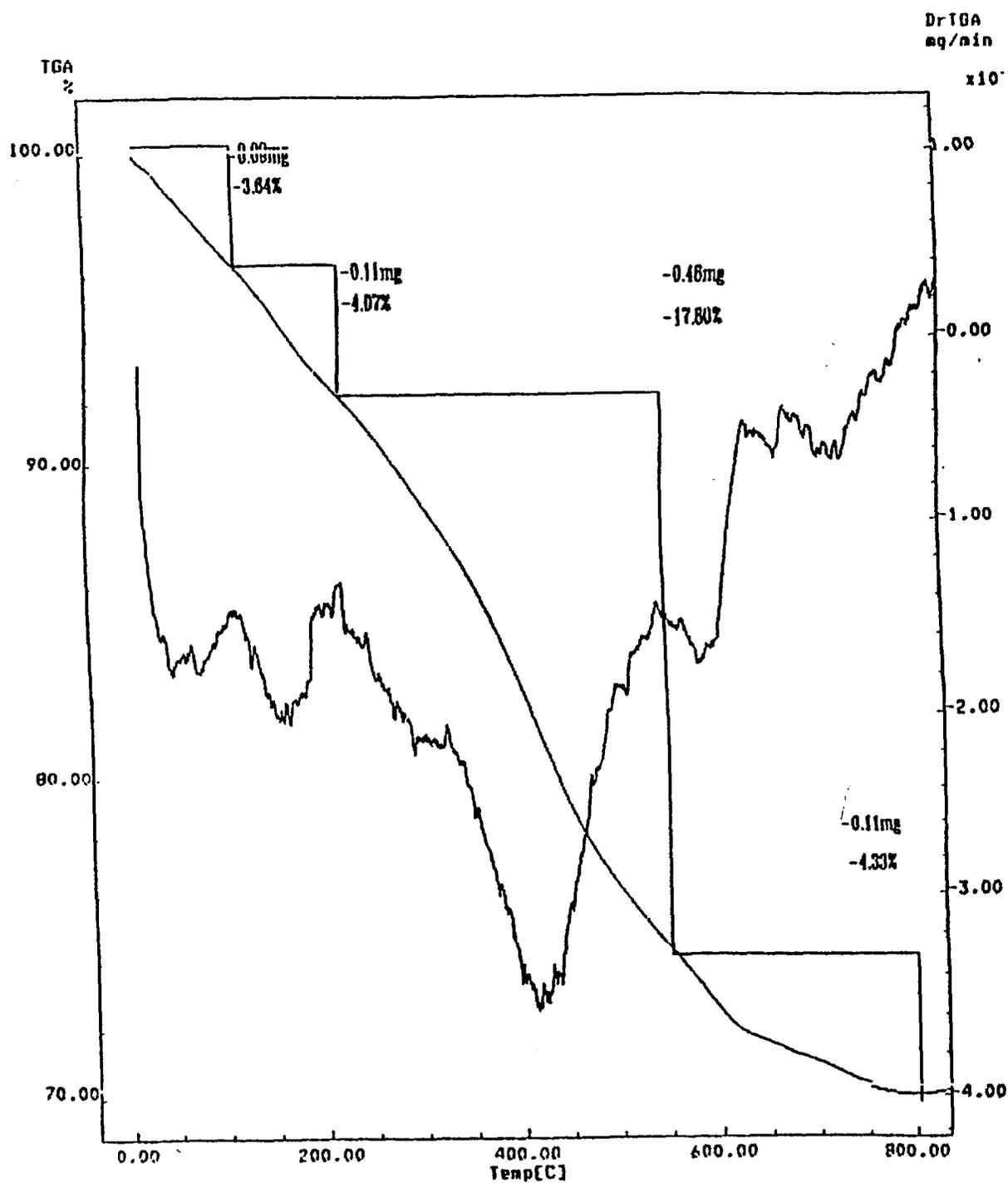


Figura III-10: Curvas TG e DTG do peróxido de samário sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10^oC/minuto, no intervalo de temperatura ambiente até 850^oC.

4.5.5- Curva DSC

Na Figura III-11 apresenta-se a variação de entalpia no intervalo de temperatura de 50°C a 550°C para a amostra de peróxido de samário.

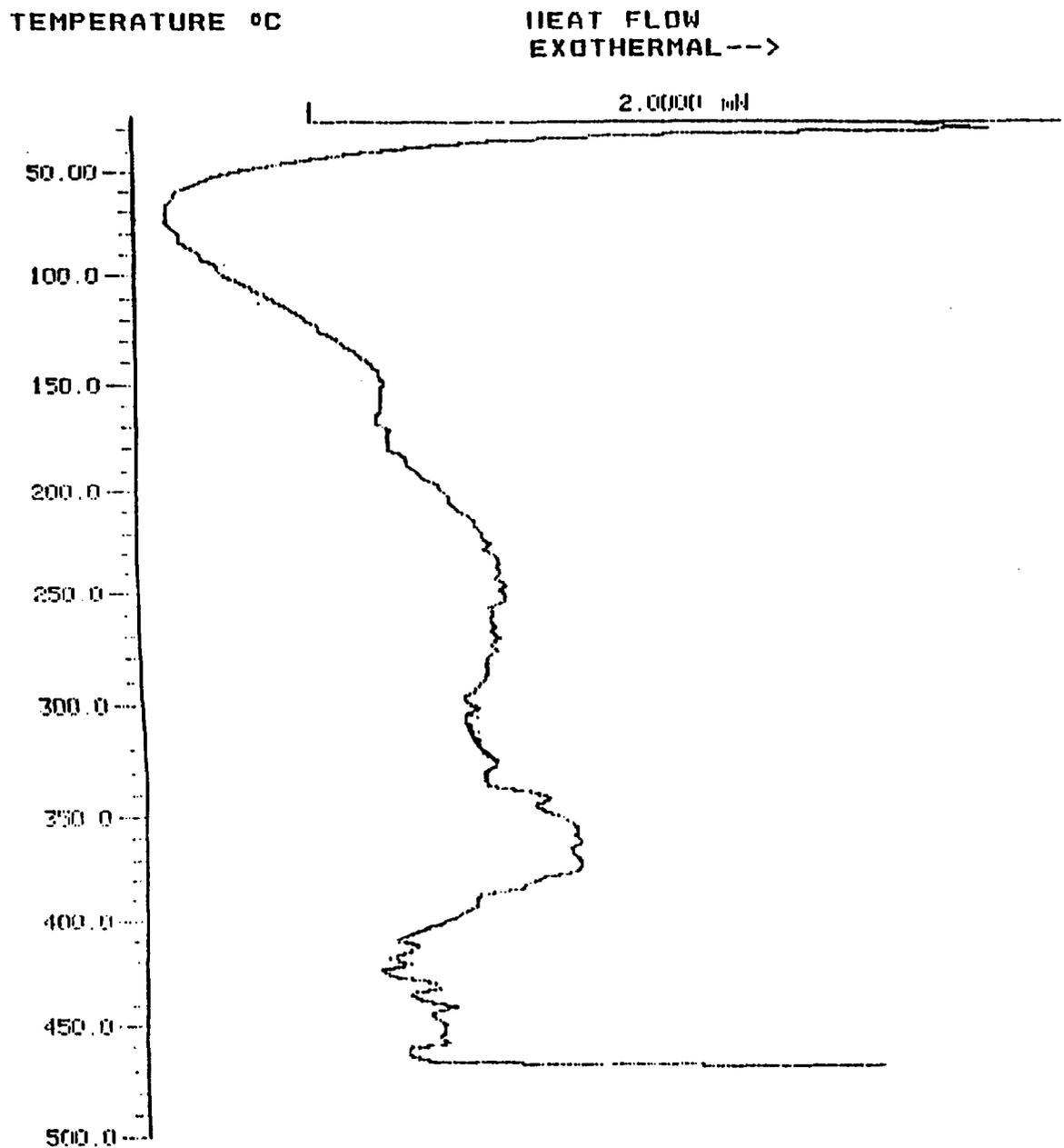


Figura III-11: Curva DSC do peróxido de samário sob atmosfera dinâmica de N₂ e razão de aquecimento de 10°C/minuto, no intervalo de temperatura de 50 a 550°C.

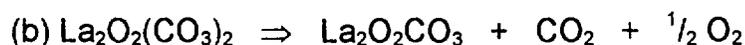
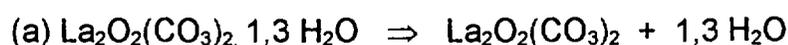
COMENTÁRIOS

Lantânio.

A TABELA III-2, página 124, relaciona os dados analíticos obtidos para o composto de lantânio, indicando como provável a fórmula mínima $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$, com dados teóricos e práticos concordantes.

Na Figura III-1, página 125, a curva TG apresenta uma perda de massa contínua. Na curva DTG, observa-se um pico entre 50°C a 250°C , característico de perda de água por desidratação do composto. Também, na curva DTG, outros dois picos aparecem no intervalo de 250°C a 600°C , atribuído à soma de perda de massa devido ao oxigênio e ao CO_2 , interpretado como a termodecomposição do peróxicarbonato de lantânio, passando pelo composto intermediário $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. O último pico aparece no intervalo 600°C a 900°C , com a termodecomposição do composto intermediário $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ com a formação do óxido estável La_2O_3 .

Para explicar os passos de perdas de massa da Figura III-1, sugerem-se as equações a seguir:



Praseodímio

Os dados analíticos obtidos para o composto de praseodímio, TABELA III-6, página 133, indicam a provável fórmula mínima $\text{Pr}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$, que está de acordo com a curva TG e DTG apresentada na Figura III-7, onde observa-se que a curva TG apresenta uma perda contínua de massa. Na curva DTG notam-se dois picos, um dos quais aparece entre 50°C e 250°C e foi atribuído à desidratação do peróxicarbonato de praseodímio hidratado. Nele o valor teórico do teor de H_2O está de acordo com o valor experimental de 6,40%. O segundo pico aparece entre 250°C a 900°C , com uma perda de massa de 19,36%, atribuída à soma de perda de massa devida ao desprendimento de oxigênio e de dióxido de carbono. Interpretou-se este fenômeno como sendo devido à decomposição do peróxicarbonato com a conseqüente libertação de O_2 e CO_2 , gerando o composto intermediário $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que passa ao óxido estável Pr_6O_{11} , em torno de 500°C .

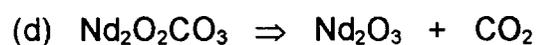
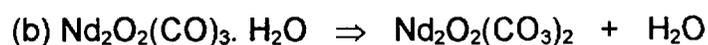
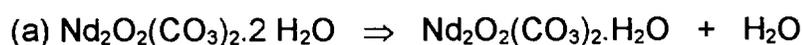
Para explicar os passos de perdas de massa na Figura III-7, página 135, sugerem-se as equações:



Neodímio

Inicialmente, relacionaram-se os valores obtidos para %TR, %O, %C, %H e %H₂O, chegando-se à fórmula mínima para o composto provável. Os valores na TABELA III-8, página 136, permitem concluir pela existência do peróxicarbonato de neodímio, com a estequiometria aqui proposta: Nd₂O₂(CO₃)₂.2H₂O. Na Figura III-8 a curva TG apresenta uma perda de massa contínua. Na curva DTG, notam-se dois picos entre as temperaturas 50^oC e 250^oC, característicos de desidratação. Na TABELA III.8 os valores percentuais teórico e experimental da água estão em concordância. Na curva DTG observa-se um pico entre 250^oC e 600^oC com uma perda de massa de 16,71%, o qual foi atribuída à soma de perda de massa devida ao oxigênio e ao CO₂, interpretada como decomposição do peróxicarbonato com consequente libertação de O₂ e CO₂. Esta decomposição gera o composto intermediário Nd₂O₂CO₃. No intervalo de temperatura de 600^oC a 800^oC, a termodecomposição é atribuída à libertação de CO₂, com formação do óxido estável, Nd₂O₃, proveniente do produto intermediário Nd₂O₂CO₃.

Para explicar os passos de perdas de massa na Figura III-8, sugerem-se as equações:



Muito provavelmente a estequiometria do peróxicarbonato de neodímio analisado correspondente a **Nd₂O₂(CO₃)₂.2H₂O**.

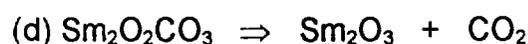
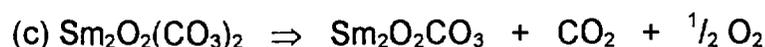
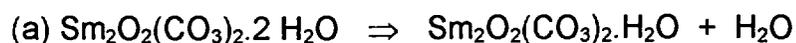
Samário

Observando-se a curva DSC na Figura III-11, página 143, nota-se um evento endotérmico no intervalo de temperatura ambiente até 150°C, característico da desidratação. No intervalo de temperatura de 300°C a 400°C aparece um evento endotérmico, que foi interpretado como sendo a decomposição do peróxicarbonato com a conseqüente libertação de O₂. No entanto, na mesma faixa de temperatura há decomposição de CO₃²⁻, que é um evento endotérmico, porém prevalece o efeito da libertação de oxigênio. Na Figura III-10, página 142, a curva TG apresenta uma perda contínua de massa. Na curva DTG, observa-se um pico entre 200°C e 550°C, com uma perda de massa de 17,18%, que foi atribuída à soma de perda de massa devida ao oxigênio e ao CO₂. Entre 600°C e 880°C o processo de termodecomposição é devido à libertação de CO₂ com a formação do respectivo óxido, Sm₂O₃.

Subtraindo-se o oxigênio determinado por iodometria (6,4%) de 17,18% tem-se o percentual de CO₂ emitido no intervalo de temperatura 200°C-550°C, que é de 10,8%. Somando-se o valor encontrado com o CO₂ que se desprende entre 550°C-800°C tem-se a massa do CO₂ total, que está de acordo com o percentual de carbono (4,7%) determinado experimentalmente por microanálise. Este percentual de carbono corresponde a duas moléculas de CO₂ no peróxicarbonato de samário.

O espectro na região do infravermelho mostra uma banda larga e muito intensa em ~ 3500 cm⁻¹, característica do estiramento OH da água. A existência de íons carbonato no composto é comprovada pela presença de duas bandas muito intensas na região de 1500 cm⁻¹. Segundo a literatura (3) a banda que aparece em 1500 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo vibracional (ν C=O + ν CO), indicando uma provável coordenação monodentada do íon carbonato aos íons Ln (III).

Com base nestes dados, sugere-se, para explicar as perdas de massa registradas na Figura III-10, página 142, as seguintes equações, características das etapas (a), (b), (c) e (d):



Sendo provavelmente a estequiometria do peróxicarbonato de samário analisado correspondente a **$\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$** .

CÉRIO

A partir dos dados analíticos e das curvas TG-DTG não foi possível sugerir uma possível fórmula mínima para o composto de cério. Entretanto, o composto de cério apresenta características de peróxido, como os outros compostos estudados. Por iodometria, encontrou-se oxigênio ativo no composto. Observando-se a curva DSC (ver página 130, 131, 132 e TABELA III-5, página 128), nota-se um evento endotérmico no intervalo de temperatura ambiente até 200°C, característico da desidratação da amostra. No intervalo de temperatura entre 200°C e 400°C tem lugar um evento exotérmico, que foi atribuído à libertação de oxigênio, que prevalece sobre uma possível decomposição de CO_3^{2-} (ver TABELA III-4, página 126, %C= 1.51), que é um efeito endotérmico. Possivelmente, o CO_2 só seria liberado em intervalo de temperatura da ordem de 500°C, como seria esperado e como sugere a curva DSC do composto de cério apresentada na Figura III-4, na página 130.

A existência de íons CO_3^{2-} no composto de cério é comprovada pela análise do espectro infravermelho (Figura III-7, página 127), onde se observa a presença de duas bandas muito intensas nas região de 1500 cm^{-1} , característica de íons carbonatos (3).

Pretende-se em trabalhos futuros dar continuidade à exploração do estudo de síntese e caracterização do peróxido de cério.

BIBLIOGRAFIA

1- Lyle, S. J. and Rahman, M. . Talanta, 10 (1963)1177-82.

2- Abrão, A. "Determinação de Oxigênio Ativo em Óxido de Praseodímio" In: "Secções de Choque para Nêutrons do Praseodímio, Itérbio e Lutécio". São Paulo: Instituto de Energia Atômica. 1962. Publicação IEA-51.

3- Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, 4a.ed., 1992, 252-253.

Considerações finais.

Os experimentos preliminares de precipitação das terras raras com água oxigenada em carbonato de amônio e carbonato de amônio / hidróxido de amônio mostraram que, uma vez solubilizada a TR (carbonatocomplexos de TR), a precipitação era, na maioria dos elementos, imediata e quantitativa. Os prováveis compostos seriam peróxidos de terras raras.

Ensaio simples com oxidação de KI pelos compostos assim sintetizados não deixaram dúvidas de que se tratavam de peróxidos de terras raras, com alto poder de oxidação, do lantânio ao lutécio.

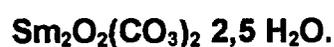
Como o meio reacional era carbonato de amônio e mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio, para aumentar a potencialidade de solubilização dos carbonatos de terras raras precipitadas no início, procurou-se estudar detalhadamente esta solubilização. Estes estudos estão no capítulo II. Concluiu-se que a solubilização em carbonato de amônio ou mistura carbonato de amônio / hidróxido de amônio aumenta do La ao Lu. As soluções dos carbonatos complexos de TR são límpidas, mas têm duração limitada, ou seja, são instáveis, ocorrendo precipitação com o envelhecimento. Por isso, todas as sínteses dos peróxidos foram feitas usando-se carbonatos complexos de TR recentemente preparados. Concluiu-se também que a solubilização da TR aumenta do La ao Lu.

Sínteses preliminares dos peróxidos de todas as TR revelaram que a formação do precipitado é imediata e quantitativa para os elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho; já para Er, Tm, Yb e Lu a precipitação é no início incompleta, ocorrendo precipitação demorada, de 24 a 48 horas.

Na parte experimental desta tese concluíram-se os estudos de síntese e caracterização dos peróxidos dos elementos leves La, Ce, Pr, Nd e Sm. O plano inclui a complementação dos estudos de obtenção e caracterização dos peróxidos dos

demais elementos. Assim como dar continuidade aos estudos de obtenção de óxidos de terras raras de alta pureza para uso como padrões espectroquímicos.

Finalmente, como já mencionado, esperava-se que a reação entre os carbonatos complexos de TR e o peróxido de hidrogênio conduzisse aos peróxidos. Porém, a caracterização destes compostos permitiu concluir que, na verdade, tratam-se de peroxicarbonatos. Propuseram-se, por enquanto, as seguintes fórmulas mínimas, baseadas nas análises gravimétricas e complexométricas das TR, nas determinações termoanalíticas, no exame das curvas TG, DTG e DSC dos compostos e também na caracterização por infravermelho, bem, como nas determinações dos elementos C, O e H: $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,25 \text{H}_2\text{O}$,



PLANO FUTURO

Como já mencionado, estão programados, como continuação destes estudos:

- 1- Obtenção dos óxidos espectroquímicos das terras raras pesadas,
 - 2- Estudo do comportamento dos carbonatos de terras raras pesadas,
 - 3- Obtenção e caracterização dos peroxicarbonatos de terras raras pesadas, e
 - 4- Desenvolvimento de métodos de separação das terras raras, baseados nas diferenças de solubilização em meio carbonato e carbonato X hidróxido alcalino e nas diferenças de precipitação dos peróxidos correspondentes.
-

CURRICULUM VITAE

Nome: Carlos Alberto da Silva Queiroz

Data de Nascimento / Local : 31/12 /1952 / Rio de Janeiro

EDUCAÇÃO:

Primário

Colégio: Instituto Batista Americano

Local: Rio de Janeiro

Ano de Conclusão: 1964

Ginásial

Colégio: Instituto Batista Americano

Ano de Conclusão: 1968

Científico

Colégio: Instituto Batista Americano

Ano de Conclusão: 1971

Bacharelado em Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Local: Rio de Janeiro

Ano de Conclusão: 1976

Mestrado em Química Analítica

Universidade de São Paulo

Local: São Paulo

Ano de Conclusão: 1989

OCUPAÇÃO:

Pesquisador Titular ,Comissão Nacional de Energia Nuclear / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1977 até o presente.

PUBLICAÇÕES:

- 1- Queiroz,C.A.S.; Sood,S.P. e Abrão, A. "SEPARAÇÃO DE CÉRIO E FRACIONAMENTO DAS TERRAS RARAS A PARTIR DOS CLORETOS MISTOS". Anais do 6^o Simpósio da ACIESP, S.Paulo. Publicação ACIESP 36-1, p. 200-24, 1982.
 - 2- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "DETERMINAÇÃO DE CARBONO EM URÂNIO E SEUS COMPOSTOS". Anais da Associação Brasileira de Química, Rio de Janeiro, vol.33, p. 27-30, 1982.
 - 3- Queiroz, C.A.S e Abrão, A. "OBTENÇÃO DE NEODÍMIO E LANTÂNIO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE UMA MISTURA DE CLORETOS DE TERRAS RARAS". Anais do 8^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP 44-1, p. 57-75, 1983.
 - 4- Queiroz, C.A.S e Abrão, A. " PURIFICAÇÃO DE GADOLÍNIO A PARTIR DE UM CONCENTRADO 50 % EM Gd_2O_3 ". Anais do XVI Congresso Latino-Americano de Química, Rio de Janeiro, 1984.
 - 5- Queiroz, C.A.S e Abrão, A. "OBTENÇÃO DE GADOLÍNIO E SAMÁRIO PUROS A PARTIR DE UMA MISTURA DE CARBONATOS DE TERRAS RARAS POR TROCA IÔNICA". Anais do 10^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP 50-1, p. 33-45, 1986.
-

6- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE SAMÁRIO A PARTIR DE CARBONATOS MISTOS DE TERRAS RARAS". Anais do 18^o Congresso Latinoamericano de Química, Santiago, Chile, V.2, p.459, 1987.

7- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A."OBTENÇÃO DE CÉRIO, LANTÂNIO, PRASEODÍMIO, NEODÍMIO E SAMÁRIO A PARTIR DE CLORETOS MISTOS DE TERRAS RARAS".Anais do 18^o Congresso Latinoamericano de Química, Santiago, Chile, V.2, p.509, 1987.

8- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "ALGUNS ASPECTOS DO CONTOLE ANALÍTICO APLICADO AO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS" . Anais do XV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP n^o 68, p. 157-189, 1989.

9- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "DETERMINAÇÃO DE HF EM TETRAFLUORETO DE URÂNIO". Anais do XV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação n^o 68, p. 191-198, 1989.

10- Escanhoel, C.M.F; Queiroz, C.A.S.; Leme, G.D. e Morato, S.P. "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ UTILIZANDO-SE MATÉRIAS PRIMAS NACIONAIS". 14^o Encontro Nacional de Física na Matéria Condensada, Caxambú, MG, 1991.

11- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "OBTENÇÃO DE La_2O_3 PARA USO COMO PADRÃO ESPECTROQUÍMICO". Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Química, Pernambuco, Recife (U.F.PE), 1991. (Livro de Resumos).

-
- 12- Queiroz, C.A.S.; Hespanhol, E.C.B. e Abrão, A. "OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE CÉRIO PARA USO COMO PADRÃO ESPECTROQUÍMICO". Anais do IV Congresso Geral de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, RJ, V.1, p. 307-310, 1992.
- 13- Queiroz, C.A.S.; Figueiredo, A.M. e Abrão, A. "OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE LANTÂNIO E NEODÍMIO PARA USO COMO PADRÕES ESPECTROQUÍMICOS". Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP nº 89 - 1, p.169-79, 1994
- 14- Queiroz, C.A.S e Abrão, A. "COMPORTAMENTO DOS CARBONATOS DE TERRAS RARAS (La, Ce, Pr, Nd e Sm) EM MEIOS CARBONATO DE AMÔNIO E CARBONATO DE AMÔNIO/hIDRÓXIDO DE AMÔNIO. Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP nº 89-1, p. 187-200, 1994.
- 15- Queiroz, C.A.S. e Abrão, A. "DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO EM PERÓXIDO DE TERRAS RARAS" . Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP nº 89-1, p. 181-185, 1994.
- 16- Queiroz, C.A.S.; Matos, J.R. e Abrão, A. "CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE PEROXICARBONATO DE SAMÁRIO". Anais da Associação Brasileira de Química, V.44 - nº 4, p.26-31, 1995.