

"PREPARAÇÃO DE NITRATO DE CÉRIO DE ALTA PUREZA"

Daniela Moraes Ávila, Carlos Alberto da Silva Queiróz e Eliana Navarro dos Santos Muccillo.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear,
CP 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é a preparação de nitrato de cério com alta pureza. Preparou-se óxido de cério pelas técnicas de precipitação fracionada e troca iônica, utilizando-se como matéria-prima um concentrado contendo cerca de 85% em óxido de cério proveniente da Nuclemon. Foram utilizadas cinco colunas de troca iônica em série com capacidade de retenção de 170 g cada. Como eluente utilizou-se o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). O teor de cério foi determinado por gravimetria e iodometria. O óxido de cério obtido tem pureza $\geq 99\%$. Este material foi transformado em nitrato para ser utilizado como precursor na preparação de cerâmicas de zircônia-céria pela técnica de coprecipitação dos hidróxidos.

PREPARATION OF HIGH-PURITY CERIUM NITRATE

Abstract

The preparation of high-purity cerium nitrate has been carried out. Cerium oxide has been prepared by fractionated precipitation and ionic exchange techniques, using a concentrate with approximately 85% of cerium oxide from Nuclemon as raw material. Five sequential ion-exchange columns with a retention capacity of 170 g each have been used. The ethylenediamine-tetracetic acid (EDTA) was used as eluent. The cerium content has been determined by gravimetry and iodometry techniques. The resulting cerium oxide has a purity $\geq 99\%$. This material was transformed in cerium nitrate to be used as a precursor for the preparation of zirconia-ceria ceramics by the coprecipitation technique.

(CNEN)

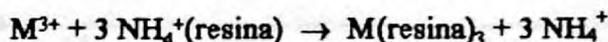
Introdução

Os elementos constituintes de terras raras apresentam uma acentuada semelhança de comportamento físico e químico, o que dificulta muito a separação de cada um deles. Os processos clássicos mais usados para a separação são cristalização e precipitação fracionada, óxido-redução, formação de complexos e precipitação posterior. Atualmente, utilizam-se os métodos associados de extração com solventes e a troca iônica para obtenção de lantanídeos de alta pureza [1-3].

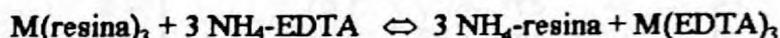
No IPEN-CNEN/SP explora-se, há muito, a separação dessas terras raras, procurando atender com o produto a demanda interna em áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia [1-3]. Ricci, Nobre e Paschoal utilizaram a técnica de extração por solventes e precipitação fracionada para obtenção de frações enriquecidas de terras raras. A técnica de troca iônica foi utilizada na etapa final para se obter óxidos de alta pureza [4].

Partiu-se de um concentrado contendo cerca de 85% de óxido de cério obtido por precipitação fracionada [5] e utilizou-se a técnica de troca iônica para se obter um óxido de cério com pureza $\geq 99\%$ [6]. Na precipitação fracionada consegue-se uma ótima separação do cério, explorando-se a facilidade de sua oxidação ao estado tetravalente e a hidrólise do Ce^{4+} , que é mais fácil que a dos outros elementos.

A técnica de troca iônica é muito eficiente na separação e purificação dos lantanídeos a partir de concentrados enriquecidos, que podem ser obtidos por precipitação fracionada ou extração por solventes [1-3]. Nesse método, uma solução dos íons dos metais atravessa uma coluna contendo resina de troca iônica catiônica na forma NH_4^+ . Os íons dos lantanídeos substituem, nesses grupos, o NH_4^+ da resina, ligando-se a ela:



A seguir, a resina é lavada com água deionizada para remover os íons NH_4^+ . Usa-se então uma solução de EDTA/hidróxido de amônio para a eluição dos íons metálicos da coluna num processo seletivo. O EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) constitui-se em eluente muito usado no fracionamento das terras raras, inclusive industrialmente, por ser de fácil recuperação. Estabelece-se o equilíbrio:



À medida que a solução de EDTA percorre a coluna, os íons metálicos separam-se da resina, formando um complexo com o EDTA, e voltam à resina um pouco mais abaixo. O processo é repetido muitas vezes, e o íon metálico atravessa pouco a pouco toda a coluna. Os íons lantanídeos menores, como o lutécio (Lu^{3+}), formam complexos mais estáveis com o EDTA do que os íons maiores, como o lantânio (La^{3+}). Assim, os íons menores e mais pesados permanecem mais tempo na solução e menos tempo na coluna. Em conseqüência, os íons mais pesados são eluídos primeiro, e em condições adequadas todos os elementos podem ser removidos isoladamente da coluna, e assim separados de uma mistura [7].

Parte experimental

Para a preparação do nitrato de cério via troca iônica, foram utilizadas cinco colunas em série, medindo cada uma 100 cm de altura e 5 cm de diâmetro (ca. 2 litros de resina), com capacidade para retenção aproximada de 170 g de óxido cada. Utilizou-se a resina catiônica S-100 Bayer, 50-100 mesh, forma amônio.

Após lavagem e regeneração da resina, preparou-se uma solução carga a partir do concentrado de terras raras contendo de 85 a 90% em óxido de cério. Foram pesados 393 g desse material e adicionados ao ácido nítrico e à água oxigenada 30% em volume. Obteve-se uma solução de concentração 8 g/L de óxido de terras raras, para a alimentação do sistema de troca iônica, por diluição com água deionizada.

Em seguida, acertou-se o pH 3,4 e percolou-se a solução na resina catiônica forte, mantendo-se a vazão entre 6 e 8 ml/min. Lavou-se a resina com água deionizada e, posteriormente, percolou-se a solução de EDTA, obtida a partir de soluções estoque de 300 g/L em EDTA.

Após a separação do EDTA, em cada uma das frações contendo nitrato de cério, a massa de terras raras foi determinada por gravimetria, por precipitação com ácido oxálico. Em seguida, no óxido de terras raras obtido, determinou-se o teor de cério por iodometria.

Resultados e discussão

Na tabela I são apresentados os resultados obtidos no balanço de massa na preparação do nitrato de cério via troca iônica. De cada fração foi retirada uma alíquota para se determinar inicialmente a cor do óxido após precipitação com ácido oxálico e calcinação. O óxido de cério puro apresenta uma cor amarelo clara. Até a fração 07 evidenciou-se óxidos de cor ocre, indicando contaminação no cério. Essas frações poderão ser utilizadas numa próxima purificação, pois o teor de cério é superior a 90%.

A fração 08 apresentou a cor característica de um óxido de cério puro. Por isso, a partir desta fração, as soluções foram recolhidas e evaporadas até um volume aproximado de 500 ml. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico para transformação do cério em nitrato de cério e recuperação do EDTA. Este é recuperado acidulando-se a solução até pH 1 com ácido nítrico. A concentração de EDTA se manteve constante em 0,01 M.

Tabela I : Balanço de massa e condições de eluição na purificação do cério por troca iônica.

Fração	Tempo (h)	Volume recolhido (L)	pH	Massa acumulada (g)	Vazão (ml/min)
1	72	35	3,16	28,0	8,0
2	53	31	3,18	78,0	8,0
3	49	27	3,18	111,0	7,5
4	89	47	3,05	129,8	8,0
5	29	12	2,94	132,8	6,0
6	44	17	3,00	137,6	6,0
7	71	33	3,25	171,6	6,5
8	24	11	3,33	185,8	7,0
9	31	15	3,18	198,1	6,0
10	24	12	3,24	206,5	7,0
11	24	12	3,33	219,5	7,0
12	67	22	3,29	244,8	8,0
13	30	11	3,24	270,1	6,0
14	24	11	3,25	287,1	6,0
15	24	02	3,28	300,6	6,0
16	45	16	3,25	303,4	6,5
17	24	14	3,39	329,6	6,5
18	24	15	3,25	341,4	6,5

Os resultados obtidos nas análises de gravimetria e iodometria encontram-se na tabela II.

Tabela II : Resultados das análises de gravimetria e iodometria na purificação do cério.

Fração	Volume total (ml)	Massa de CeO ₂ (g)	Teor de cério (%)	Teor de óxido de cério (%)
8	1670	14,2	81,0	≥99
9	940	12,3	81,1	≥99
10	890	8,4	81,0	≥99
11	655	13,0	81,0	≥99
12	775	25,3	81,1	≥99
13	730	17,0	81,1	≥99
14	550	13,5	81,4	≥99
15	705	2,8	80,7	≥99
16	750	26,2	80,5	≥99
17	685	11,8	18,1	22,2

Nota-se que na fração 17 o teor de óxido de cério é de apenas 22%. Isso se deve a eluição do elemento lantânio, que é o último a ser retirado da resina nesse processo de purificação do cério por troca iônica.

Conclusões

Obteve-se um óxido de cério com pureza $\geq 99\%$, que foi transformado em nitrato de cério, material precursor na técnica de coprecipitação dos hidróxidos, para obtenção de corpos cerâmicos de ZrO₂ estabilizada com CeO₂ e CeO₂ mais MgO.

Agradecimentos

A C. A. L. Silva pelo auxílio na etapa de preparação.

Referências

- [1] "Terras Raras- Fracionamento, purificação e controle analítico", C. A. S. Queiróz, Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Química da USP- São Paulo, 1988;
- [2] "Alguns aspectos do controle analítico aplicado ao processo de separação das terras raras", C. A. S. Queiróz, A. Abrão, Anais do 14^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, Publicação ACIESP n^o 68, 1990.
- [3] "Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras", C. A. S. Queiróz, A. Abrão, Anais do 8^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 1984.
- [4] "Matérias-primas para cerâmica avançada: processos de separação de terras raras", D. R. Ricci, J. S. M. Nobre, J. O. A. Paschoal, Anais do 34^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 1990.
- [5] "A separação do cério e o fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos", C. A. S. Queiróz S. P. Sood, A. Abrão, Anais do 6^o Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, 1981.
- [6] "Obtenção de óxido de cério para uso como padrão espectroquímico", C. A. S. Queiróz, E. C. B. Hespanhol, A. Abrão, Anais do 4^o Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1992.
- [7] "Química Inorgânica", J. D. Lee, Editora Edgard Blücher Ltda.