

## OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DE ACETATO DE PRASEODÍMIO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE CARBONATOS MISTOS DE TERRAS RARAS

C.A. da S. Queiroz <sup>1</sup>, S. M. R. da Rocha <sup>1</sup>, W. R. Pedreira <sup>2</sup>, J. A. Seneda<sup>1</sup>, R. M. Lobo <sup>1</sup> e W. S. Filho <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN / CNEN – SP, Brasil ,  
Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, SP  
[cqueiroz@ipen.br](mailto:cqueiroz@ipen.br)

<sup>2</sup>Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho, Brasil.

<sup>3</sup>Industria Nucleares do Brasil S.A. – INB, Brasil

### RESUMO

Apresenta-se aqui um procedimento simples e econômico para a separação de praseodímio de uma mistura de carbonatos mistos de terras raras, proveniente da industrialização da monazita brasileira. Usou-se a técnica de fracionamento por troca iônica, com resinas nacionais de fácil aquisição, obtendo-se um produto na forma de acetato de praseodímio da ordem de 99,9% de pureza, com eluição do praseodímio por solução de EDTA amoniacal em pH controlado. Para o acompanhamento analítico do processo, utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção molecular, sendo a certificação de pureza do acetato produzido acompanhado por espectrometria de massa com fonte de plasma. O típico acetato de praseodímio obtido apresenta os seguintes contaminantes em micrograma por grama: Sc:18,20±0,22; Y:20,20±0,20; La:675±0,81; Ce:26,10±0,70; Nd:3,31±0,63; Sm:18,30±0,80; Eu:17,00±0,90; Gd:19,40±0,40; Tb:16,30±0,50; Dy:16,90±0,50; Ho:17,90±0,10; Er:18,40±0,70; Tm:16,90±0,10; Yb:17,60±0,60; Lu:17,70±0,50.

Palavras-chave: materiais, insumos, obtenção, óxido de praseodímio, acetato de praseodímio.

### INTRODUÇÃO

A monazita é um mineral pesado composto de fosfatos de terras raras (cério, lantânio, neodímio, praseodímio, samário e terras raras pesadas), urânio, tório e silício. Cristaliza no sistema monoclinico, apresenta dureza de entre 5 e 5,5 na escala de Mohr e densidade 5,1. Em geral, a monazita é amarelada, castanho-avermelhada ou vermelha. A monazita ocorre como constituinte acessório de alguns granitos, gnaisses, aplitos e pegmatitos e nas areias oriundas da decomposição dessas rochas [1]. Os maiores depósitos do mundo encontram-se no Brasil e na Índia. No Brasil, é possível

encontrar monazita nos leitos de rios dos estados da Bahia, de Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso e nas praias do litoral da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro. Os leitos enriquecidos podem conter de 25 a 30% de monazita. Os minerais restantes são quartzo, zircão, ilmenita, magnetita e rutilo [2]. A história da descoberta das terras-raras aponta para a dificuldade de separação dos diversos elementos por meio de processos químicos. O procedimento para a separação de praseodímio até a obtenção de acetato puro foi realizado usando-se a matéria prima proveniente de um processo de separação do tório e terras raras na monazita. Exploraram-se as técnicas de precipitação fracionada e troca iônica para a obtenção de praseodímio de alta pureza assim como no controle analítico a determinação dos elementos traços pela técnica de espectrometria de massa, baseados na separação de átomos em função de seu peso que fornece um meio eficaz para a determinação da abundância relativa de cada um desses elementos, mesmo quando presentes em quantidades extremamente reduzidas e a espectrofotometria de absorção molecular para a determinação do teor de praseodímio. No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, explora-se, há muito, a separação das terras raras, procurando atender com o produto a demanda interna em áreas de pesquisa e desenvolvimento [3-12].

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Material Utilizado para a Obtenção do Acetato de Praseodímio**

Concentrado de Didímio: Fração empobrecida em cério, proveniente da industrialização da monazita, fornecida gentilmente pela Indústria Nuclear do Brasil apresentando a composição mostrada na tabela I.

Ácido clorídrico P.A (Merck ou Similar),

Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) P.A (Merck ou Similar).

Ácido oxálico P.A (Merck ou Similar).

Álcool etílico anidro P.A (Merck ou Similar)

Ácido Etilenodiaminotracético (EDTA) P.A. (Merck ou Similar)

Hidróxido de Sódio P.A. ( Merck ou Similar)

Resina Catiônica S-100 (Bayer)

Sistema de Colunas de troca iônica

Água desmineralizada

**Tabela I - Composição média do carbonato de didímio**

<i>Elemento</i>	<i>Óxido (%)</i>
La	42-47
Ce	3-7
Pr	5-6
Nd	30-34
Sm	4-5
Gd-	4
Y	3

## **2.2. Descrição do Processo de Separação e Purificação das Terras Raras**

### **2.2.1. Tratamento do Concentrado de Carbonato de Didímio**

A técnica de preparação consiste no tratamento de nitratos mistos de terras raras com baixo teor de cério, obtido por dissolução de carbonatos mistos de terras raras em meio nítrico 1:1(v/v), sob agitação constante.

### **2.2.2. Preparação da Solução Carga e Eluição**

A solução de nitratos mistos ajustada à concentração 10g óxidos mistos por litro é percolada em sistemas compostos por colunas de troca iônica, preenchidas com resina catiônica forte. Posteriormente, a lavagem da resina com água desmineralizada, procede-se a eluição das terras raras com solução de EDTA amoniacal, em pH 4,0. Usaram-se resina típica de tratamento de água, fáceis de encontrar no mercado brasileiro. Em sistema de resinas, com altura de 9 metros e diâmetro de 12 cm, conectadas em série de 3 metros cada coluna, obtém-se um concentrado de praseodímio com pureza da ordem de 95 % e rendimento acima de 80 %.

### **2.2.3. Purificação do Praseodímio ( 95,0% ≤ Pr6O11 ≤ 99,9% )**

O concentrado de Pr6O11 ≥95,0 % é dissolvido em HNO3 1:1, a quente, sendo a solução resultante diluída à concentração de 10g Pr6O11 ≥95,0 % por litro e percolado em outro sistema de colunas em série, composto por 5 colunas de 1 metro de altura e diâmetro de 5 cm, sendo as cinco colunas também conectadas em série. Usou-se solução de EDTA, pH 4,0 na eluição do praseodímio, obtendo-se óxido de praseodímio com pureza da ordem de 99,9 % em Pr6O11.

A unidade de separação e purificação das terras raras é apresentada na Figura 1.

#### 2.2.4. Obtenção do acetato de praseodímio

O acetato de praseodímio é preparado a partir do óxido de praseodímio ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \geq 99,9\%$ ), tratado em meio ácido acético e caracterizado pela técnica de espectrometria de massa por plasma de argônio induzido (HR-ICPMS).

#### 2.3. Caracterização Química e Controle Analítico do Acetato de Praseodímio

O controle analítico e caracterização da pureza química no acetato de praseodímio foi realizado pelo uso da técnica de espectrometria de massa por plasma de argônio induzido (HR-ICPMS) Finningan MAT (Bremen, Germany). Os valores das impurezas de terras raras na obtenção do acetato de praseodímio são apresentados na tabela III. Essa técnica permite obter resultados precisos e reprodutíveis dos contaminantes na faixa de  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .



**Figura 1 - Unidade de Separação e Purificação das Terras Raras IPEN-CNEN-SP**

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na Tabela II, mostram-se as condições de eluição e o balanço de massa no enriquecimento do praseodímio a partir do carbonato de didímio por troca iônica, usando-se o sistema piloto apresentado na Figura 1. Obteve-se Pr6O11≥95, com rendimento da ordem de 80%. Um novo tratamento por troca iônica do Pr6O11≥95 obtido resultou em aumento de pureza do praseodímio para Pr6O11≥ 99,9 %, então, usado para a preparação do acetato de praseodímio. O acetato de praseodímio de alta pureza e qualidade obtido está sendo aplicado, substituindo o produto importado, na área de desenvolvimento de nanocatalisadores. A caracterização termogravimétrica do acetato obtido será mostrada em trabalho posterior.

**Tabela III - Condições de eluição e balanço de massa no enriquecimento do praseodímio por troca iônica e eluição com solução de EDTA amoniacal em pH 4 tamponado**

Fração no.	Tempo(h)	Óxidos(g)	Volume(L)	cor	Pr6O11(%)
1	120	1661	300	marrom	.....
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	26	27	40	preto	95
17	98	115,5	65	preto	95
18	48	43	40	marrom	.....
19	24	54	60	marrom	.....
20	72	69	50	amarelo	.....
21	72	.....	50	bege	.....
22	.....	.....	.....	Branco	.....

**Tabela III - Valores das impurezas de terras raras na amostra de acetato de praseodímio ( $\mu\text{g.g}^{-1} \pm \sigma$ )**

<b>Elemento</b>	<b>Pr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> (<math>\mu\text{g.g}^{-1} \pm \sigma</math>)</b>
Y	20,20±0,20
Sc	18,20±0,22
La	6,75±0,81
Ce	26,10±0,70
Pr	.....
Nd	3,31±0,63
Sm	18,30±0,80
Eu	17,00±0,90
Gd	19,40±0,40
Tb	16,30±0,50
Dy	16,90±0,50
Ho	17,90±0,10
Er	18,40±0,70
Tm	16,90±0,10
Yb	17,60±0,60
Lu	17,70±0,50

## REFERENCIAS

1. Abrão, A., “*Química e tecnologia das terras raras*”, Série: Tecnologia Mineral **n.66**, CETEM/CNPq (1994).
2. Vieira, E.V.; Lins, F.F. “*Concentração de minérios de terras raras*”. Série: Tecnologia Mineral **n.73**, CETEM (1997).
3. Queiroz, C. A. S. 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 dos lantanídeos e actinídeos. Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP, (Publicação ACIESP N 36-1)*, p.200-224 (1982).

4. 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 dos lantanídeos e actinídeos. Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP (*Publicação ACIESP N 44-1*), p.57-75 (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”. In: Vicentini, G. e Zinner, L. B., Coord., Química dos lantanídeos e actinídeos. Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP (*Publicação ACIESP N 50-1*), p.33-45 (1986).
6. 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 XIV Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo, ACIESP (*Publicação ACIESP N 68-1*) p.157-89 (1990).
7. Reino, L.C.P.E.; Lordello, A.R. “Determinação de elementos lantanídeos em óxidos puros de lantânio, de samário e de gadolínio por espectrometria de emissão com plasma”. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, *IPEN-Pub-317* (1975).
8. Pedreira, W. R.; Queiroz, C. A. S.; Abrão, A. and Pimentel, M.M., “Quantification of trace amounts of rare earth elements in high purity gadolinium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)”. *J. Alloys Comp.*, **374**, p.129-132, (2004).
9. Queiroz, C. A. S., Vasconcellos, M. E., Rocha, S. M. R.; Seneda, J. A.; Pedreira, W. R.; Matos, J. R. and Abrão, A., “Synthesis and thermoanalytical characterization of samarium peroxocarbonate”, *J. Alloys Comp.*, **374**, p. 401-404 (2004).
10. Vasconcellos, M. E.; Queiroz, C. A. S. and Abrão, A., “Sequential separation of the yttrium-heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation”, *J. Alloys Comp.*, **374** p. 405-407 (2004).
11. Vasconcellos, M.E.; Rocha, S. M. R.; Queiroz, C. A. S. and Abrão, A., “Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammonium carbonate plus ammonium hydroxide: Precipitation of their peroxocarbonates”, *J. Alloys Comp.*, **451**, p.426-428 (2008).
12. Rocha, S. M. R.; Queiroz, C. A. S.; Lobo, R. M.; Forbicini, C. A. L.G. de O.; Seneda, J. A. e Pedreira Filho, W. dos R., “Influência do lantânio na estabilidade térmica de aluminas”, In: *XVIII CBECIMAT*, 544-549, (2008).

## ABSTRACT

### OBTAINING HIGH PURITY PRASEODYMIUM ACETATE FROM MIXED RARE EARTHS CARBONATE

This paper presents a simple and economical procedure to obtain high purity praseodymium acetate. The raw material in the form of mixed rare earths carbonate comes from a industrial separation of rare earths, thorium and uranium in the brasilian monazite. It is used the technique of strong cation exchange resin, proper to water treatment, to the praseodymium's fractionation and it is achieved a purity of 99.9% in

Pr6O11 and yield greater than or equal 60%, with the elution of rare earths by EDTA solution in pH controlled. The complex of EDTA-praseodymium is transformed in praseodymium oxide, subsequently the oxide is dissolved in acetic acid to obtain the praseodymium acetate. The molecular absorption spectrophotometry technique is used to monitoring the praseodymium content during the process and mass spectrometry to certification the purity of the praseodymium acetate. The typical praseodymium acetate obtained presents the followings contaminants in micrograms per gram: Sc(18.20±0.22); Y (20.20 ± 0.20); La (6.75 ± 0.81); Ce (26.10 ± 0.70); Nd (3.31 ± 0.63); Sm (18.30 ± 0.80); Eu (17.00 ± 0.90); Gd (19.40 ± 0.40); Tb (16.30 ± 0.50); Dy (16.90 ± 0.50), Ho(17.90 ± 0.10); Er (18.40 ± 0.70); Tm (16.90 ± 0.10); Yb (17.60 ± 0.60); Lu (17.70 ± 0.50). The high purity praseodymium acetate comes being applied, replacing the imported product, in research and development area on rare earth catalysts.

Keywords: material, praseodymium oxide, praseodymium acetate, ion exchange.

[

Keywords: materials, praseodymium oxide, praseodymium acetate, ion exchange