

# Obtenção e Caracterização de Lantanídeos do Ipen (\*)

ALCÍDIO ABRÃO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP  
Caixa Postal 11049  
05347 São Paulo SP

## RESUMO

No Ipen-Cnen/São Paulo tem-se dedicado com esforço ao fracionamento das terras raras com o propósito de se conseguir lantanídeos individuais de elevada pureza. A matéria-prima inicial é um concentrado de terras raras, na forma de mistura dos cloretos de todas elas, obtida da industrialização das areias monazíticas, ou também algumas frações já previamente enriquecidas em determinados lantanídeos, fornecidas pela Nuclemon, São Paulo, uma subsidiária da Nuclebrás. Faz-se o enriquecimento prévio por métodos mais convencionais, como por exemplo a separação oxidativa do cério e o fracionamento de alguns grupos por diferença de basicidade usando-se agentes alcalinos como hidróxidos de sódio e de amônio, bem como técnica de precipitação homogênea com uréia e também o fracionamento inicial por extração com solventes. Obtidas as primeiras frações concentradas em algumas terras raras aplica-se a técnica de troca iônica com resina catiônica forte para a obtenção de lantanídeos individuais de elevada pureza, entre eles praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, lantânio e ítrio. Acompanhando os trabalhos de fracionamento estabelecem-se também os procedimentos analíticos como importante suporte ao trabalho de fracionamento, usando-se diversas técnicas analíticas.

## INTRODUÇÃO

O Ipen-Cnen/SP vem trabalhando no fracionamento dos lantanídeos há vários anos, tendo hoje adquirido razoável tecnologia neste campo, em escala laboratorial e de bancada.

A produção experimental de óxidos de lantanídeos de elevada pureza tem como objetivo o desenvolvimento profundo da tecnologia para a instalação de uma unidade piloto para a obtenção de lantanídeos individuais baseada na combinação de tecnologias, mas com o refino final apoiado na tecnologia de troca iônica. O fracionamento das terras raras se inicia com alguns procedimentos químicos para a produção de frações enriquecidas em lantanídeos partindo-se da mistura dos cloretos mistos ( $\text{RECl}_3$ ). A parte final do processo químico é a purificação por meio da tecnologia de troca iônica com colunas de resina catiônica forte. Desenvolveu-se aqui uma tecnologia simplificada no sentido de que não se usa mais o ion cislhador, como p.ex. o cátion de cobre-II, como tem sido uma prática bastante divulgada internacionalmente. O processo químico do Ipen-Cnen/SP por isso tornou-se bem mais simples, contribuindo pa-

ra a elevação da escala de produção com menor esforço e menor consumo de reagentes. Com exceção do óxido de cério, o qual continua sendo obtido em nível de pureza da ordem de 99,8% por associação de processos convencionais, a tecnologia do Ipen-Cnen/SP está consagrada já para os óxidos de lantânio, praseodímio, neodímio, gadolínio e ítrio, obtidos com pureza acima de 99%.

O desenvolvimento de novos procedimentos analíticos ou a adaptação de outros já divulgados às condições brasileiras tem sido um esforço constante para o suporte ao trabalho técnico de fracionamento das terras raras bem como para certos problemas típicos da indústria nuclear quanto à separação de quantidades extremamente pequenas de tório e terras raras em urânio de elevada pureza, a separação e determinação de pequenas quantidades de urânio e terras raras em tório de elevado grau de pureza, e, principalmente, a determinação de baixíssimos teores de lantanídeos nos próprios óxidos de terras raras de elevada pureza.

## Fracionamento das Terras Raras

A matéria-prima para o fracionamento dos lantanídeos do Ipen-Cnen/SP é uma mistura natural de todos os lantanídeos referida aqui como "cloreto de terras raras,  $\text{RECl}_3$ " e fornecida pela Nuclemon, São Paulo, uma subsidiária da Nuclebrás. A filosofia de trabalho tem sido, como ponto de partida, a separação preliminar da quase totalidade do cério. Com isso a concentração dos demais lantanídeos aumenta de um fator aprox. 2. Retirado o cério pode-se ainda optar pela aplicação de técnicas convencionais como a precipitação dos sulfatos duplos de terras raras e metal alcalino e também a precipitação básica controlada. Esta é especialmente útil para a separação do ítrio e do lantânio. Finalmente, as frações já previamente enriquecidas são enviadas ao fracionamento seletivo por meio de troca iônica em resina catiônica forte.

Na Tabela I vêm-se as concentrações dos lantanídeos no concentrado original  $\text{RECl}_3$  e após a separação prévia do cério via precipitação oxidativa com amônia-água oxigenada.

## Separação do Cério

Experimentaram-se no Ipen-Cnen/SP duas técnicas alternativas para a separação inicial do cério na mistura dos cloretos de lantanídeos, ambas explorando o fenômeno de basicidade e da propriedade de fácil oxidação do cério ao estado quadrivalente. Um processo muito elegante é a precipitação homogênea por hidrólise da uréia, gerando a quente  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , precipitando-se compostos hidrolisados de Ce-IV. As condições ótimas para esta separação do cério estão publicadas (1). Numa única operação de fracionamento produz-se óxido de cério ao redor de 90% em  $\text{CeO}_2$ , contaminado com alguns lantanídeos pesados. Após o tratamento do precipitado assim obtido com  $\text{HNO}_3$  0,3-0,8M eleva-se a pureza do cério a 97-99% em  $\text{CeO}_2$ .

Uma segunda técnica em uso é a separação do cério por precipitação oxidante usando-se como reagentes  $\text{NH}_3$  (gás) — ar, oxidando-se o cério com água oxigenada a quente (2). Por este processo obtém-se diretamente, numa única fração,  $\text{CeO}_2$  de pureza 95-97%. Como no caso anterior, o precipitado cérico após tratamento com ácido nítrico leva a um produto de elevada pureza, acima de 99%  $\text{CeO}_2$ .

## Obtenção do Praseodímio, Neodímio, Samário e Gadolínio

Seguindo uma diretriz pré-estabelecida o fracionamento e a purificação final dos lantanídeos individuais se faz a partir de uma fração já enriquecida. Aqui também tem-se algumas opções para se chegar a uma fração mais enriquecida em determinados lantanídeos.

Continuando-se o fracionamento por precipitação homogênea com uréia, após a separação do cério, obtêm-se mais três frações ricas em neodímio, praseodímio e samário e um filtrado final que representa um concentrado de lantânio. Cada uma dessas frações são refinadas num leito de resina catiônica forte. Faz-se a carga percolando-se os lantanídeos na forma de cloretos ou nitratos, com a resina na forma  $\text{R-NH}_4^+$ , lava-se após a carga com água até eliminação completa dos sais de amônio e eluem-se controladamente os lantanídeos com ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA) tamponado com ácido acético explorando-se gradientes de concentração e de pH. Durante algum tempo usou-se ainda a técnica das duas colunas, uma carregada com cátion cúprico como ion ci-

(\*) Trabalho apresentado ao I Encontro Nacional sobre Cerâmicas Supercondutoras em 24 de julho de 1987 — São Paulo.

salhador. Assim, a combinação das técnicas de precipitação homogênea com o fracionamento em duas colunas de resina catiônica, uma contendo o cátion cisalhador, permitiu a obtenção de Nd, Pr, La com 99% de pureza e Sm com 90% de pureza (3).

Mais recentemente fez-se progresso simplificando a tecnologia de fracionamento, eliminando-se a segunda coluna contendo o cátion cisalhador ( $\text{Cu}^{++}$ ) (2,4). Esta técnica traz várias vantagens, como mais economia no consumo de reagentes, evitando ainda a presença de cobre na forma de seu quelato muito estável com o EDTA, exigindo-se a ruptura do complexo pela precipitação do sulfeto de cobre para depois recuperar os lantanídeos e o próprio EDTA (5). Com esta simplificação e usando-se eluição por gradiente de concentração e de pH obtiveram-se resultados compensadores para os óxidos de neodímio, lantânio, samário e gadolínio. Na Tabela II encontram-se alguns valores representativos.

Usando-se como material de partida uma fração de lantanídeos já previamente enriquecida por métodos convencionais, fornecida pela Nuclemon, São Paulo, obtiveram-se gadolínio e samário com pureza acima de 95% (11).

Na Tabela III encontra-se a composição do concentrado de samário e gadolínio fornecido pela Nuclemon.

Este material foi previamente condicionado para alimentar a coluna de resina catiônica, prosseguindo-se com o fracionamento conforme descrição anterior. Obtiveram-se frações de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  cujas impurezas, constituídas pelas próprias terras raras, estão na Tabela IV.

#### Extração por solventes

Estudos iniciais de extração por solventes (6) demonstraram também que se pode explorar esta tecnologia para o fracionamento prévio dos lantanídeos em grupos. Especialmente enriquecem-se frações em terras raras pesadas, como Eu, Gd e Tb; o ítrio também é extraído. Experimentou-se a extração destes lantanídeos diretamente nos cloretos mistos de terras raras fornecidos pela Nuclemon usando-se uma fase orgânica de composição 20% ácido di-(etil-hexil)-fosfórico em dodecano, numa relação de (O/A) = 2,5, um estágio de extração, extraindo-se aprox. 10% do total dos lantanídeos com fatores de enriquecimento de 10 a 15 para Eu, Gd, Tb e Y, os quais são 90 a 99% extraídos. Após a reversão da fase orgânica os lantanídeos assim concentrados são separados por troca iônica como descrito anteriormente.

#### Química Analítica dos Lantanídeos

O controle analítico dos lantanídeos merece especial atenção, apresentando-se problemas, em algumas situações, de difícil resolução. Não se dispõe de um método analítico único capaz de resolver todos os problemas relativos aos lantanídeos, razão pela qual se usam no Ipen-Cnen/SP (10) várias técnicas analíticas em associação para a resolução de problemas comuns e de situações especiais. A Tabela V indica as principais técnicas analíticas aqui em uso.

A determinação dos lantanídeos por espectrografia direta nos óxidos faz-se usando uma câmara especial com mistura de 80% argônio e 20% oxigênio e, em caso de traços de terras raras, usa-se o lantânio como agente carreador (7).

Uma técnica bem recente desenvolvida e colocada em prática no Ipen-Cnen/SP é a voltametria (8), com a qual se podem determinar os elementos európio e itérbio usando-se como eletrólito suporte solução  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M ou EDTA. Os potenciais de pico para ambos são bem distintos,  $E_p(\text{Eu}^{3+}) = -0,66 \text{ V} \times \text{ECS}$  e  $E_p(\text{Yb}^{3+}) = 0,42 \text{ V} \times \text{ECS}$  para  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1N a pH 2-6 como eletrólito suporte. Especialmente para se acompanhar a eluição dos lantanídeos com EDTA a técnica voltamétrica é muito útil, podendo-se determinar  $\text{Eu}^{+3}$  diretamente na fração eluída sem separação química posterior. O potencial de pico  $E_p(\text{Eu}^{+3})$  em EDTA 0,1M a pH 6-13 é 1,30 V x ECS e a sensibilidade é consideravelmente maior,  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M Eu}^{+3}$  ( $1,0 \mu\text{g Eu mL}^{-1}$  na célula), comparada com a polarografia convencional, ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M Eu}^{3+}$ ). Usando-se cloreto de amônio como suporte eletrolítico atinge-se uma sensibilidade de  $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  ( $0,3 \mu\text{g Eu mL}^{-1}$  na célula). As demais terras raras não interferem, de modo que o európio pode ser determinado diretamente em qualquer mistura de terras raras com excepcional sensibilidade.

Uma outra técnica especialmente sensível e de fácil aplicação para a determinação de alguns lantanídeos é a espectrofluorimetria em meio HCl ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Demonstrou-se (9) que a fluorescência dos lantanídeos em carbonato de potássio é consideravelmente mais sensível. Por esta técnica se determinam Eu, Gd, Tb, Dy e Tm (Tabela VI e Figura 1).

TABELA I — Composição dos cloretos de Terras Raras após a separação parcial do Cério por amônia-água oxigenada.

Ln	Óxido (%)	
	original	empobrecido em Ce
Ce	47,0	4,8
La	24,0	43
Nd	18,5	31
Pr	4,5	8,2
Sm	3,0	4
Eu	0,055	0,06
Gd	1,0	3,9
Tb	0,1	0,2
Dy	0,35	1,2
Ho	0,035	0,02
Er	0,07	0,1
Tm	0,05	0,002
Yb	0,02	0,01
Lu	n.d.	n.d.
Y	1,4	2,9

TABELA II — Composição dos Lantanídeos obtidos por fracionamento sem o uso de íon retentor. Eluente: EDTA- $\text{NH}_4$ /HAc. Valores em %.

Neodímio		Lantânio	
Nd	> 99	Nd	0,01
Y	0,02	Y	0,09
La	0,1	La	> 99
Ce	0,01	Ce	0,01
Pr	0,1	Pr	0,01
Sm	0,07	Sm	0,01
Eu	0,001	Eu	0,001
Gd	0,025	Gd	0,01
Tb	—	Tb	—
Dy	0,05	Dy	0,01
Ho	0,03	Ho	0,03
Er	0,01	Er	0,01
Tm	0,001	Tm	0,001
Yb	0,0001	Yb	0,0001
Lu	—	Lu	—

TABELA III — Composição química de um concentrado de Sm e Gd (Nuclemon).

Ln	(% $\text{R}_2\text{O}_3$ )
La	1
Ce	1,5
Pr	3
Nd	9
Sm	21
Eu	1,5
Gd	50
Tb	3
Y	4
Dy	5
Ho	0,4
Er	0,3
Tm	0,02
Yb	0,05
Lu	0,06

TABELA IV — Composição dos Óxidos de Samário e Gadolínio.

Ln	Óxido de Gd (% $R_2O_3$ )	Óxido de Sm (% $R_2O_3$ )
La	< 0,06	< 0,5
Ce	< 0,01	< 0,01
Pr	< 0,25	< 0,25
Nd	< 0,1	< 0,75
Sm	< 0,5	> 98,0
Eu	< 0,5	< 0,1
Gd	> 97,8	< 0,06
Tb	< 0,5	< 0,015
Y	< 0,1	< 0,1
Dy	< 0,015	< 0,015
Ho	< 0,06	< 0,06
Er	< 0,02	< 0,02
Tm	< 0,02	< 0,02
Yb	< 0,045	< 0,045
Lu	< 0,02	< 0,02

TABELA V — Técnicas usadas para o controle analítico dos Lantanídeos.

Técnica	Lantanídeos															Ref.
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Absorção Atômica	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Absorção Atômica com Forno de Grafita	x			x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	15, 16, 17, 19
Espectrofotometria			x	x	x	x					x					
Espectrofotometria UV			x													
Espectrografia	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	14
Polarografia							x									
Voltametria							x							x		8
ICP (Plasma)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Espectrofluorimetria						x	x	x	x				x			9, 12, 13
Iodometria			x													
Análise por ativação Neutrônica		x	x		x	x	x	x	x					x	x	18
Raios-X	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	20
Massa Atômica	x	x					x	x								
Lantanídeo																

BIBLIOGRAFIA

- Umeda, K. e Alcídio Abrão. Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com uréia e água oxigenada. Publicação IEA-382 (1975).
- Queiróz, C.A.S., Sood, S.P. e Abrão, A. Separação de cério e fracionamento das terras raras a partir dos cloretos mistos. Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, vol. I, 1982. pg. 200-224.
- Umeda, K. e Alcídio Abrão. Separação dos elementos lantanídeos individuais, por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica.
- Queiróz, Carlos A.S. e Alcídio Abrão. Obtenção de neodímio e lantânio de alta pureza a partir de uma mistura de cloretos de terras raras, Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química das Terras Raras, pg. 57-73, 1984.
- Abrão, A. EDTA, Copper and rare earth recovery from Cu-EDTA-RE-EDTA solutions. Use of thiourea as in situ H<sub>2</sub>S generator. Publicação IEA-311 (1975).
- Bril, K., Federgrun, L., Lourenço, A.S. Obtenção de itrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita. I. Composição das terras raras na monazita. Publicação IEA-116 (1965).
- Friedmann, R., Lordello, A.R. e Abrão, A. Determinação de elementos lantanídicos em concentrados de terras raras pela técnica de espectrografia óptica de emissão. Publicação IEA-505 (1978).
- Carvalho, F.M.S., L.T. Atalla e A. Abrão. Determinação simultânea e Direta de Európio e Itérbio em Compostos de Terras Raras por Voltametria com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio. Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química dos Lantanídeos e Actinídeos, pg. 21-31, 1986.
- Dantas, E.S.K. e Alcídio Abrão. Caracterização e estudo da determinação dos carbonatos complexos de terras raras por espectrofluorimetria. Anais da Associação Brasileira de Química, vol. 33, 1982, nº 1-3, Rio de Janeiro, p. 43-46.
- Alcídio Abrão. Pesquisa e aplicações de terras raras no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP. Vol. I. Química das Terras Raras, pg. 72-109 (1982).
- Queiróz, C.A.S. e Alcídio Abrão. Obtenção de Gadolínio e Samário Puros a partir de uma mistura de carbonatos de terras raras por troca iônica. Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química dos Lantanídeos e Actinídeos, pg. 33-49, 1986.
- Cazotti, R.I. e Alcídio Abrão. Spectrofluorimetric determination of rare earth in uranium after separation and concentration of total lanthanides onto an alumina column. Publicação IEA-295, Instituto de Energia Atômica, Junho 1973.
- Cazotti, R.I. e Alcídio Abrão. Direct spectrofluorimetric determination of cerium and other rare earth elements in thorium solution. Publicação IEA-294 (1961).
- Abrão, A. Separação e determinação espectrográfica de terras raras em urânio. Publicação IEA-46 (1961).
- Modenesi, C.R. e Abrão, A. Determinação de Dy, Ho, Er, Tm e Yb em óxidos de itrio por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita. XXIII Congresso Brasileiro de Química, Blumenau, Sta. Catarina, 1982.
- Modenesi, C.R. e Alcídio Abrão. Determinação de Gd, Sm, Eu e Dy em Compostos de Urânio por Espectrofotometria de Absorção Atômica em Forno de Grafita. Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química das Terras Raras, pg. 87-94, 1984.
- Modenesi, C.R. e Alcídio Abrão. Determinação de Pr, Nd, Sm, Eu e Gd em óxido de itrio por Espectrofotometria de Absorção Atômi-

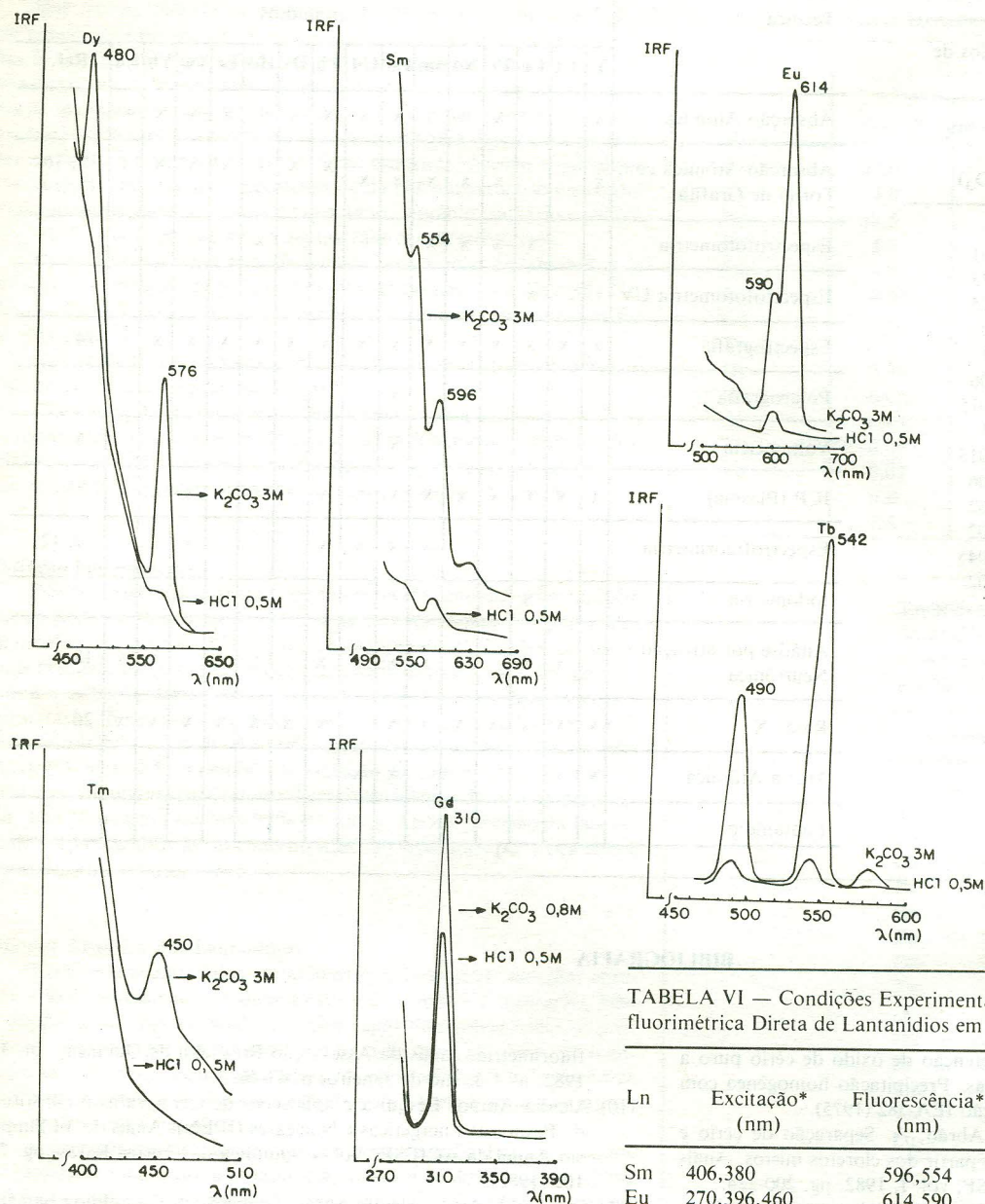


Figura 1 — Espectro de fluorescência de Dy ( $100 \text{ ug mL}^{-1}$ ), Sm ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ), Eu ( $200 \text{ ug mL}^{-1}$ ), Tm ( $600 \text{ ug mL}^{-1}$ ), Gd ( $200 \text{ ug mL}^{-1}$ ) e Tb ( $100 \text{ ug mL}^{-1}$ ) em HCl 0,5M e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3,0M (9).

TABELA VI — Condições Experimentais para a Determinação Espectrofluorimétrica Direta de Lantanídeos em  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3M (9).

Ln	Excitação* (nm)	Fluorescência* (nm)	Limites		
			Deteção (ug/mL)	Determinação (mg/mL)	$\sigma$ %
Sm	406,380	596,554	400	n.d.a.	—
Eu	270,396,460	614,590	0.5	$0.5 \pm 0.02^a$	4
Gd <sup>c</sup>	274	310	5.0	$4.8 \pm 0.3^a$	6
Tb	240,280	542,490	0.1	$0.09 \pm 0.01^a$	11
				$0.10 \pm 0.02$	20
Dy	350,328,388,294	480,576	10	$10 \pm 1$	10
				$11 \pm 2^b$	18
Tm	360	450	50	$48 \pm 7^a$	14

\* picos de intensidade decrescente  
a - método da curva de calibração  
b - método da adição padrão

c -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,6M  
n.d. - não determinado  
7 determinações para cada lantanídeo

ca em Forno de Grafita. XXIII Congresso Brasileiro de Química, Blumenau, 1982.

- (18) Vasconcellos, M.B.A., L.T. Atalla, A.M.G. Figueiredo, L.S. Marques, C.M. Requejo, M. Saiki e F.W. Lima. Alguns aspectos do problema de análise por ativação dos lantanídeos. Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I., Química dos Lantanídeos e Actínídeos, pg. 1-19, 1986.
- (19) Caires, A.C.F. Estudo para a determinação de samário, európio, térbio, disprósio e itrio em matriz de óxido de gadolínio por espec-

trofotometria de absorção atômica em forno de grafita. S. Paulo, 1985. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

- (20) Kuada, T.A. e Harko Tamura Matusa. Determinação dos elementos das Terras Raras por espectrometria de fluorescência de raios-X. Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química dos Lantanídeos e Actínídeos, p. 64-87, 1986.

Registro na ABC: Trabalho n° 459.