

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

INIS - conf - 1573

SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS INDIVIDUAIS,
POR ASSOCIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE PRECÍPITAÇÃO HOMO -
GÊNEA E DE TROCA-IÔNICA.

KIYOE UMEDA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

— 1973 —

KIYOE UEDA

SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS INDIVIDUAIS,
POR ASSOCIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE PRECIPITAÇÃO
HOMOGÊNEA E DE TROCA IÔNICA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do
título de "Mestre em Engenharia"

ORIENTADOR
Prof. Dr. Alcídio Abrão

- 1973 -

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, particular reconhecimento pelos valiosos conhecimentos transmitidos e orientação na execução desta dissertação.

Ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa de seu Superintendente Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, onde realizei este trabalho.

Ao Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco.
Diretor do Departamento de Ensino e Formação.

Ao Cel. Hernani Augusto Lopes de Amorim.
Diretor Industrial da CBTN.

A Dra. Ludmila Federgrün.
Chefe do Laboratório Analítico do DEQ.

Ao Químico Raul Inácio Cazzotti e componentes do Laboratório Analítico.

Ao Antonio Roberto Lordello, M.S., ao Eng. Roberto Friedmann e componentes do Laboratório Espectrográfico.

A Harko T. Matsuda, M.S., Bertha Floh, M.S., Israel Gochnarg, M.S., Eng. Antonio G. S. Ribas e Sergio de Moraes, M.S.

A Marilene Fernandes, datilógrafa.

Ao Lauro Nakagami, desenhista.

Ao Pessoal do Serviço de Fotografia do IEA.

Ao Pessoal da Gráfica do IEA.

PELO INCENTIVO, SUGESTÕES e COLABORAÇÃO,
OS SINCEROS AGRADECIMENTOS DA AUTORA.

R E S U M O

Desenvolveu-se o presente trabalho no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, associando-se as técnicas de precipitação homogênea fracionada e de troca iônica com a finalidade de separação das terras raras individuais, principalmente Ce, Nd, Pr, Sm e La, a partir dos cloretos de terras raras fornecidos pela Administração da Produção da Monazita, São Paulo.

Separou-se, inicialmente, o cério das demais terras raras (Nd, Pr, Sm, La e as terras do grupo ítrico) por precipitação dos hidróxidos de Ce-IV, usando-se a hidrólise da uréia na presença de água oxigenada; enriqueceram-se os precipitados seguintes em Nd, Pr e Sm e o filtrado final em La, utilizando-se a mesma técnica, porém sem água oxigenada. Os resultados experimentais mostraram que a precipitação por hidrólise de uréia era muito eficiente, possibilitando a eliminação de todo o cério e grande parte do lantânio, os dois elementos de maior presença nas terras raras da monazita, facilitando desta forma o posterior fracionamento nas colunas.

A separação em terras raras individuais (Nd, Pr, Sm e La) foi efetuada por meio de duas colunas de resina trocadora de íons (Dowex-50 W, X-8), usando-se Cu^{2+} como íon retentor e EDTA- NH_4 tamponado com ácido acético como eluente. A aplicação desta técnica permitiu a separação das terras raras individuais com relativa facilidade, além de solucionar o problema de precipitação na coluna, decorrente da variação de acidez. A dificuldade de recuperação do EDTA foi contornada pela precipitação do Cu_2S por hidrólise da tiouréia nas soluções do complexo Cu-EDTA.

Finalmente, a associação das duas técnicas descrita neste trabalho conduziu à obtenção de terras raras individuais como Nd, Pr e La com pureza próxima de 99% e cério com pureza acima de 95%.

A B S T R A C T

This work was developed at the Atomic Energy Institute's Chemical Engineering Department, by associating both fractional homogeneous precipitation and ion exchange techniques for the separation of Ce, Nd, Pr, Sm and La as individual rare earths from their mixed chlorides supplied by Administração da Produção da Monazita, São Paulo.

Cerium was first separated from Nd, Pr, Sm, La and other Yttrium group rare earths by precipitation of Ce-IV hydroxide with urea and hydrogen peroxide as oxidant. The same technique but without hydrogen peroxide was used for the enrichment of Nd, Pr and Sm in subsequent precipitations; La was kept in the last filtrate. Experimental results showed that the precipitation is very efficient since the urea hydrolysis is easily controlled, allowing the elimination of practically all cerium and about all lanthanum, both elements being the major components of the monazite; their separation making easy later fractionation on ion exchange columns.

The separation of individual Nd, Pr, Sm and La was made by two exchange (Dowex-50 W, X-8) columns, Cu^{2+} as retaining ion and EDTA- NH_4 solution buffered with acetic acid as eluent. The application of this technique have made possible the separation of individual rare earths, avoiding the precipitation inside the columns owing to acidity changes. Copper was recovered by precipitation of Cu_2S through thiourea hydrolysis in the Cu-EDTA complex solutions.

The associated techniques allowed the obtention of Nd, Pr and La fractions approximately 99% pure and cerium about 95% pure.

INDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO	1
Figura 1.	4
Tabela 1.	5
I.1. OBJETIVO	6
I.2. ESTUDOS REALIZADOS	7
II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	10
II.1. PROCESSOS GERAIS DE SEPARAÇÃO DE TR	10
II.2. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DO CÉRIO	13
II.2.1. Separação do Ce por precipitação ho mogênea fracionada e ozônio como oxi dante	14
II.2.2. Separação do cério por precipitação homogênea fracionada e água oxigena da como oxidante	14
II.3. PRECIPITAÇÃO HOMOGENEA FRACIONADA DE TR	15
II.3.1. Mecanismo da precipitação homogênea de TR por hidrólise de uréia	16
II.4. SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DAS TR POR TROCA IÔNICA	18
II.4.1. Mecanismo de separação das TR por	

	Página
troca iônica	21
III. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	26
III.1. EQUIPAMENTOS	26
III.2. REAGENTES	27
Figura 2.	28
Figura 3.	29
Tabela 2.	30
III.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	31
III.4. PROCEDIMENTO	32
III.4.1. Fracionamento dos lantanídeos pela técnica de precipitação homogênea por hidrólise de uréia	32
III.4.2. Fracionamento dos lantanídeos pela técnica de troca iônica	33
Figura 4.....	34
III.4.3. Reaproveitamento do cobre e do EDTA	35
III.5. PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FRACIONAMENTO	36
III.5.1. Condições experimentais para a pre cipitação homogênea fracionada por hidrólise de uréia	37
III.5.2. Precipitação seletiva do cério ...	37
III.5.2.1. Influência da tempera tura na precipitação do cério	37
Tabela 3.	38
III.5.2.2. Efeito da concentração dos cloretos de TR ...	39
Tabela 4.	40

	Página
III.5.2.3. Relação uréia/R ₂ O ₃ na precipitação do Ce...	40
III.5.2.4. Estudo da relação H ₂ O ₂ /Ce	41
III.5.3. Precipitação homogênea fracionada por hidrólise de uréia. Enriquecimento das TR no filtrado (F ₁) ...	41
Tabela 5	42
III.5.3.1. Efeito da temperatura de precipitação	43
Tabela 6.	43
III.5.3.2. Estudo do tempo de precipitação	44
Tabela 7	45
III.5.3.3. Estudo do efeito relação uréia/R ₂ O ₃ .	45
III.5.3.4. Estudo do efeito da adição parcelada ou global da uréia	46
Tabela 8	47
III.5.3.5. Estudo da reprodutibilidade do método	48
Tabela 9	49
III.5.4. Fator de enriquecimento nas diversas frações obtidas por precipitação com uréia	50
Tabela 10	51
Tabela 11	52
III.6. PREPARAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE TR PARA AS EXPERIÊNCIAS DE FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA.	53

	Página
Tabela 12	53
III.7. FRACIOANMENTO DOS LANTANÍDEOS CONTIDOS NAS FRACÇÕES P ₂ , P ₃ , P ₄ , P ₅ e F ₅ POR TROCA IÔNICA	54
III.7.1. Estudo das condições de eluição .	55
III.7.1.1. Eluição com solução de EDTA-NH ₄ não tamponado	55
III.7.1.2. Eluição com solução de EDTA-NH ₄ tamponado com ácido acético	56
Tabela 13	58
III.7.1.3. Efeito da concentração do ácido acético no eluente	59
III.7.1.4. Efeito da concentração de EDTA no eluente...	59
III.7.1.5. Efeito do pH no eluente	60
Tabela 14	61
III.7.2. Aplicação da técnica de troca iônica no fracionamento dos concentrados de TR obtidos por precipitação homogênea	62
Tabela 15	63
Tabela 16	64
Figura 5	65
Tabela 17	66
III.7.3. Aplicação da técnica de troca iônica na separação das TR. Refracio namento dos concentrados de Nd, Pr e Sm	66

	Página
Figura 6	68
Figura 7	69
Figura 8	70
IV. CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE	88
Figura 9	89
Figura 10	90

I. INTRODUÇÃO

Os estudos de separação dos elementos das terras raras tomaram grande impulso após a Segunda Guerra Mundial, uma vez que a demanda internacional destes elementos acompanhou o grande avanço tecnológico apresentado nestas últimas décadas. Isto motivou a necessidade cada vez maior da obtenção de cada um desses elementos na sua forma mais pura. O Brasil vem produzindo industrialmente sais de tório e das terras raras há 30 anos⁽¹⁾, a partir da monazita. Os sais das terras raras são vendidos ao exterior na forma de "cloreto de cério", denominação que indica a mistura de todos os lantanídeos na forma de seus cloretos. Atendendo à conveniência de separar os lantanídeos individuais, Krumholz e colab.⁽²⁾ foram os primeiros a iniciar estudos de fracionamento das terras raras no país. Com esta motivação o Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) retomou os estudos de fracionamento das terras raras e apresenta aqui uma técnica que possibilita a obtenção dos elementos das terras raras (TR), com pureza acima de 95%, cuja descrição é o objetivo deste trabalho.

Os elementos lantanídeos são constituídos por lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), de números atômicos 57 a 71. Incluem-se também, neste grupo, o ítrio (Y) e o escândio (Sc), constituindo-se o grupo dos elementos das terras raras⁽³⁾, dada a grande afinidade física e química destes com os de

mais elementos acima relacionados. Nesta redação nos referimos frequentemente às terras raras (TR) ou lantanídeos, querendo, por conveniência e simplicidade, significar que o Y, embora não sendo elemento lantanídeo, está ou pode estar incluído no grupo. Os elementos lantanídeos diferem entre si no número de elétrons do orbital 4f, no número de prótons do núcleo e no tamanho do raio iônico cristalino; este último decresce com o aumento do número atômico em consequência da "contração lantanídica", característica principal destes elementos. Malgrado estas pequenas diferenças de estrutura a separação individual dos lantanídeos é muito difícil de ser realizada, em virtude da semelhança do seu comportamento químico e por apresentarem o mesmo número de elétrons nas camadas externas.

A separação dos elementos das TR pode ser realizada baseando-se na diferença de basicidade, na variação do estado de oxidação e nas suas propriedades de formar complexos com muitos ligantes.⁽⁴⁾

Até o início do século XX, a utilização das TR era quase que somente como matéria prima na produção de "mischmetal" (liga das TR do grupo cérico e ferro); todavia, recentemente, com o desenvolvimento das modernas indústrias de materiais ópticos e magnéticos, dos computadores, da eletrônica, da petroquímica e da tecnologia nuclear, as TR de alta pureza química tornaram-se de interesse mundial. Oiwa⁽⁵⁾ e Mandle⁽⁶⁾ apresentam um apanhado geral das aplicações destes elementos. Estimativa⁽⁷⁾ feita em 1966 (Londres) mostra que cerca de 70% das TR são destinadas às indústrias eletrônicas, 10% para catalizadores nas indústrias petroquímicas e o restante para aplicações diversas.

No âmbito nacional sua aplicação limita-se à fabricação das pedras de isqueiros, sendo pequenas quantidades destinadas às indústrias metalúrgicas e ópticas. O baixo consumo observado até agora é justificado em parte, pelo alto preço destes elementos em alta pureza. Entretanto, prevê-se um decréscimo nos preços de algumas das TR como o cério, o lantânio, o ítrio, o neodímio, o praseodímio e o samário, que são os elementos que ocorrem em maior abundância nas monazitas. A maior ênfase neste trabalho foi dada no sentido de uma alta purifica

ção destes elementos mais abundantes.

Consideram-se como os principais minérios de TR: a monazita, a bastnasita e a xenotima. A monazita é um fosfato de TR e tório, existente em depósitos na Austrália, na Índia, no Brasil, na África do Sul, na Malásia e na Califórnia, cujo teor em TR varia de 40 a 70%. Ela ocorre na natureza em 3 variedades diferentes: tipo praia, tipo rocha e tipo minério. A bastnasita é um fluorcarbonato de TR, encontrada em depósitos na Suíça, no Novo México, na Califórnia e no Brasil, com teor de TR variando de 65 a 70%. A xenotina é um fosfato de terras raras, encontradas em depósitos na Malásia e no Brasil, com teor de TR que varia de 54 a 65%.⁽⁴⁾

No Brasil, como na Índia e na Austrália, a ocorrência da monazita é das maiores do mundo, encontrando-se as reservas nacionais da monazita, ao redor de 120.000 toneladas⁽⁸⁾, localizando-se principalmente nas praias do litoral sul do Estado da Bahia, do Espírito Santo e no norte do Estado do Rio de Janeiro. A composição média da monazita brasileira⁽⁹⁾ é de 60 a 65% em óxidos de TR do grupo cérico, 28% em P_2O_5 , 5 a 6% em ThO_2 e de 0,15 a 0,35% em U_3O_8 .

As areias monazíticas, como encontradas nas praias, aparecem misturadas com outras espécies mineralógicas, contendo cerca de 25% de minerais pesados dos quais a monazita representa de 6 a 8%⁽¹⁰⁾. Em virtude do baixo teor de monazita nestas areias, é necessário de um tratamento prévio de concentração. Assim, "in loco", procede-se à separação hidrogravimétrica do quartzo dos minérios mais densos, sendo os principais dentre estes a monazita, a ilmenita, a zirconita e a magnetita. A mistura destes minérios sofre, em seguida, uma separação eletromagnética, obtendo-se um minério concentrado com teor de 90 a 95% em monazita⁽⁹⁾.

Na Administração da Produção da Monazita (APM), em São Paulo, essas monazitas são separadas conforme esquema apresentado na Figura 1⁽¹²⁾. A monazita bruta passa, primeiramente, por processos físicos e mecânicos que levam à obtenção de monazita com uma pureza de 99%. Em seguida, é iniciado o tratamento químico para a separação do

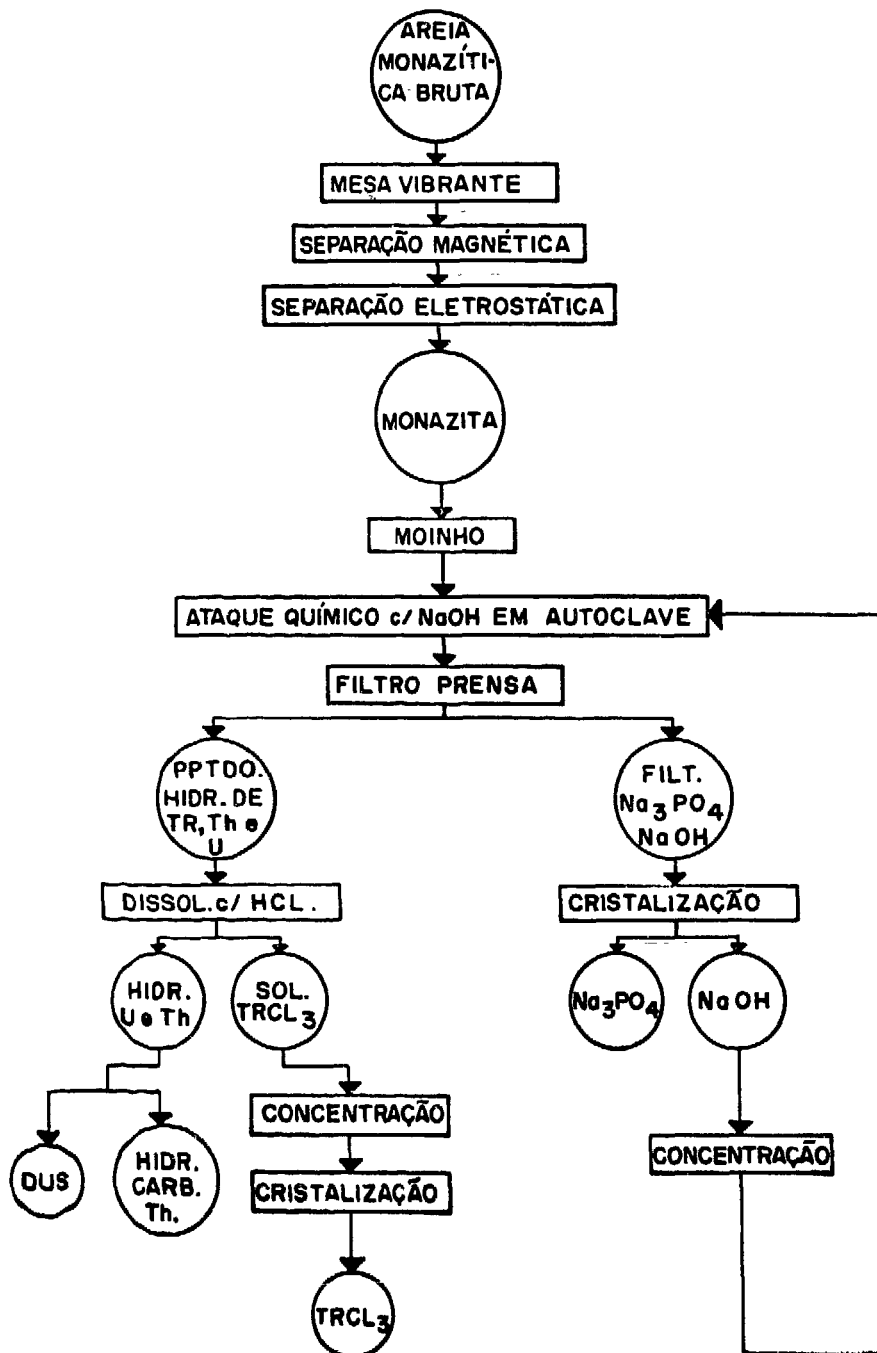


FIGURA 1. Esquema das principais fases do tratamento industrial da monazita na APM, São Paulo. (12)

TABELA 1

DISTRIBUIÇÃO DAS TR EM MONAZITA

ELEMENTO	PORCENTAGEM COM ÓXIDO	
	MONAZITA TÍPICA (97)	MONAZITA BRASILEIRA (11)
La	22	22,4
Ce	44	47,6
Pr	5	4,9
Nd	15	18,3
Sm	2	2,2
Eu	0,05	0,049
Gd	1,0	1,66
Tb	0,002	0,15
Dy	0,1	0,45
Ho	0,03	0,047
Er	0,05	0,06
Tm	0,005	0,0034
Yb	0,01	?
Lu	0,001	?
Y	2	1,37

tório, das TR e do urânio, e o aproveitamento do fosfato trissódico. Inicialmente é feito um ataque alcalino, seguido de uma dissolução do rídrica, e das operações de concentração e cristalização, obtendo-se um concentrado final de "cloretos de TR". Como sub-produtos obtêm-se fosfato trissódicos, diuranato de sódio e hidroxicarbonato de tório.

O concentrado assim obtido, denominado usualmente de "cloretos de TR", constitui a matéria prima para obtenção das várias frações de TR individuais, entre elas Ce, Nd, Pr, Sm e La, objetivo primordial desta dissertação. No concentrado a composição em TR é praticamente a mesma do minério original, conforme mostra a Tabela 1.

Pode-se observar nesta Tabela que, aproximadamente a metade do total das terras raras da monazita é representada pelo óxido de cério, constituindo-se o restante, em ordem decrescente, em óxidos de lantânio, de neodímio, de praseodímio, de samário e de 1 a 5% em óxidos de ítrio e grupo das terras ítricas (Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm).

Uma vez frisada a importância das TR e apresentada a descrição dos processos utilizados até a obtenção dos concentrados de "cloretos de TR", a partir das areias monazíticas, é oportuno que se assinala o objetivo deste estudo e o meio pelo qual ele foi alcançado.

I.1. OBJETIVO

O objetivo principal do presente trabalho é a obtenção de elementos de TR individuais (Ce, Nd, Pr, La e Sm) com pureza acima de 95%, por meio da aplicação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e de troca iônica, partindo-se dos concentrados de cloretos de TR fornecidos pela Administração da Produção da Monazita, São Paulo.

A separação seletiva do cério foi realizada aplicando-se a técnica de precipitação homogênea fracionada, por meio de hidrólise da uréia e uso de água oxigenada na oxidação do Ce-III a Ce-IV, obtendo-se como primeiro precipitado o hidróxido de Cerio-IV. Em seguida, procedeu-se ao fracionamento do filtrado contendo as demais ter

ras raras, ainda por meio da hidrólise de uréia, obtendo-se várias frações de hidróxidos de TR enriquecidos em Nd, Pr, Sm e um filtrado final enriquecido em lantânio.

A separação individual dos lantanídeos (Nd, Pr, Sm, La) em concentrados enriquecidos obtidos pelo fracionamento com uréia e no filtrado enriquecido em lantânio foi efetuada por meio de resina trocadora de íons. Foram usadas duas colunas ligadas em série, ambas contendo resina catiônica forte Dowex-50 W, X-8 (0,149 - 0,297 mm),⁽⁹⁴⁾ uma inicialmente na forma amônio e a outra carregada com íons de cobre-II. A primeira coluna, parcialmente saturada com TR, foi eluída com sal de amônio do ácido EDTA (etileno-diamino-tetracético) tamponado com ácido acético. O eluído foi em seguida percolado na segunda coluna. Foram obtidas várias frações de TR enriquecidas em samário, neodímio, praseodímio e lantânio, respectivamente.

I.2. ESTUDOS REALIZADOS

Para a programação das experiências objetivando a separação individual das terras raras, assunto desta dissertação, levamos em consideração o fato de ser mais conveniente, por várias razões, partir de concentrados de TR já previamente enriquecidos em alguns lantanídeos. A separação individual das TR destes concentrados seria feita por troca iônica, em resina catiônica forte.

Dos vários métodos para o enriquecimento prévio das TR em grupos optamos pelo fracionamento por meio de hidrólise da uréia, explorando a diferença de basicidade das várias TR.

Um levantamento das referências sobre precipitação homogênea para a separação das TR indicou a existência de apenas poucos trabalhos⁽¹³⁾ usando uréia e, ainda mais, os referidos trabalhos foram feitos usando misturas sintéticas de apenas algumas das TR e em escala de poucos miligramos.

Trabalhos relativos à aplicação tecnológica da prática

de precipitação homogênea fracionada com reagente uréia na separação das TR não foram publicados. Entretanto, os métodos de separação do cério baseados na variação do estado de oxidação, principalmente a precipitação dos hidróxidos de TR, oxidação por secagem ao ar e a solução fracionada são conhecidos há muitos anos. A troca iônica aplicada à separação das TR é assunto muito divulgado, encontrando-se numerosos trabalhos publicados. Destes trabalhos alguns são referentes à aplicação destas duas técnicas, isoladamente, em escala industrial.

A parte experimental foi desenvolvida procurando tirar o maior proveito das duas técnicas, a precipitação homogênea e a troca iônica, associadas para maior eficiência na separação individual dos lantanídeos. Para a precipitação homogênea foram estudadas as variáveis que influenciam as condições de precipitação. Inicialmente foi estudada a precipitação seletiva dos hidróxidos de cério tetravalente, com o uso de uréia como gerador de molécula amônia e água oxigenada como oxidante. Com o filtrado praticamente isento de cério foi estudado o enriquecimento das outras TR, principalmente Nd, Pr, Sm, La e Y, utilizando-se o mesmo reagente uréia.

As experiências de precipitação homogênea fracionada foram conduzidas de modo a obter hidróxido de cério o mais puro possível por meio de estudos das variáveis temperatura, tempo de hidrólise, concentração da solução de cloreto de TR, relação uréia/ R_2O_3 e relação H_2O_2/Ce . Nas soluções isentas de cério procurou-se promover um enriquecimento conjunto satisfatório de Nd, Pr, Sm, Y e La, variando-se a temperatura, a relação uréia/ R_2O_3 , o tempo de hidrólise, o pH e a concentração das TR.

O fracionamento dos concentrados enriquecidos em Nd, Pr, Sm, Y e La foi feito por meio de resina trocadora de íons; EDTA- NH_4 (solução de sal de amônio do ácido etileno-diamino-tetracético) tamponado com ácido acético como eluente e Cu-II como íon cisalhador. Finalmente, efetuou-se um refracionamento das frações ricas em Sm, Nd e Pr obtidos na fase anterior, aplicando-se a mesma técnica de troca iônica.

As condições de separação individual dos lantanídeos

nas experiências de troca iônica foram estabelecidas por meio de estudo das seguintes variáveis: percentagem de carregamento de TR na primeira coluna, percentagem de carregamento do íon cobre na segunda coluna, concentração do ácido acético como tampão no eluente e seu efeito, pH e concentração do EDTA como eluente, de modo a obter eluídos com a concentração de TR relativamente alta e evitar a formação de precipitados na coluna durante a eluição.

Os estudos realizados e os resultados experimentais conseguidos estão descritos no capítulo III.

II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo é relatado o fundamento teórico das operações utilizadas neste estudo, assim como é feito um sumário das técnicas até então empregadas para a separação das TR, em grupos e individualmente. Com base nestes fundamentos foram escolhidas, para a parte experimental deste trabalho, a precipitação homogênea fracionada e a troca iônica com resina catiônica forte para o enriquecimento das TR em poucos grupos, seguido da separação individual.

II.1. PROCESSOS GERAIS DE SEPARAÇÃO DE TR

Em escala industrial os métodos de separação dos elementos de TR podem ser resumidos nas seguintes técnicas: precipitação ou dissolução fracionada, troca iônica e extração por solvente.

A técnica de precipitação ou dissolução fracionada é das mais antigas, sendo utilizada, principalmente, na separação de elementos quimicamente semelhantes. Baseia-se na diferença de solubilidade dos compostos de TR, a qual decresce com o aumento da temperatura e cresce com o número atômico, do lantânio ao lutécio⁽⁴⁾. É uma prática pouco eficiente necessitando, na maioria dos casos, de muitas operações de precipitação e de dissolução, até a obtenção de um produto final purificado. É uma técnica laboriosa e muito demorada.

Com a introdução dos métodos que se utilizam da propriedade do desenvolvimento do agente precipitante no próprio meio da reação o processo de precipitação tomou um novo estímulo, podendo-se aplicá-lo, com resultados satisfatórios, em operações de laboratórios. A esta técnica denomina-se precipitação homogênea⁽¹³⁾, que além de ser mais econômica é mais eficiente, evitando-se o inconveniente da concentração local dos reagentes, que provoca um decréscimo considerável no desempenho da reação. Os reagentes mais utilizados na separação das TR por precipitação homogênea são: oxalato de dimetila, tricloracetato, ácido sulfâmico e uréia.

As vantagens desse processo são a obtenção de produtos de fácil filtração, com equipamentos simples e facilidade no controle da operação. Entretanto, tem a restrição de promover apenas um enriquecimento conjunto em grupos de terras raras, cujo grau de enriquecimento depende do número de fracionamento.

A técnica de troca iônica aplicada à separação de TR é relativamente recente, datando-se de 1942 nos Estados Unidos, no projeto de Manhattan⁽¹⁴⁾ desenvolvido durante e após a Segunda Guerra Mundial. Baseia-se na afinidade das resinas catiônicas fortes para os íons de TR e na sua eluição seletiva com auxílio de agentes complexantes⁽¹⁵⁾. Dentre as resinas catiônicas fortes mais utilizadas na separação de TR são: Dowex-50, Dowex-50-W, Nalcite HCR e Cationite KU-2. Entre os agentes mais empregados na eluição das TR citam-se:⁽¹⁶⁾ os ácidos cítrico e salicílico, os quelantes orgânicos tais como: ácido nitrilo triacético (NTA), ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) e ácido hidroxietileno-diamino-tetracético (HEDTA). As características desejáveis dos agentes complexantes são: maior afinidade para com as TR permitindo uma eluição seletiva através da faculdade de formar complexos de diferentes constantes de estabilidade, não fixados pela resina.

Para aumentar a eficiência de separação, na prática, utilizam-se íons de metal retentor (íon cisalhador) com as seguintes características: menor afinidade para as resinas do que os íons de TR e formação de complexos mais estáveis que as TR, com os mesmos agentes complexantes. Os íons mais utilizados para esta finalidade

são: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} (17).

A técnica de troca iônica tem uma vantagem a possibilidade da obtenção de um produto de alta pureza com baixo consumo de mão de obra. Todavia, tem a desvantagem de ser um processo lento e de necessitar um investimento inicial relativamente alto.

A técnica de extração por solventes orgânicos, aplicada à separação das TR data de 1937⁽¹⁸⁾ na Alemanha. Baseia-se nas diferenças de solubilidade entre os constituintes da mistura de TR. Em geral o sistema é constituído de duas fases imiscíveis, uma orgânica contendo o agente extrator num diluente inerte e a outra aquosa com as espécies a serem extraídas.

A fase orgânica deve apresentar as seguintes características: imiscibilidade com a fase aquosa, capacidade de formar complexos com as TR, baixa volatilidade e apresentar um fator de separação satisfatório.

Os diluentes inertes mais usados na separação das TR são: xileno, benzeno, tolueno, ciclohexano, n-pentano, n-hexano e n-octano⁽¹¹⁾. Os agentes extratores de uso corrente são:^(19,20) fosfato de n-tributila (TBP), ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (D-2EHPA) e alguns quelantes orgânicos como a tenoil-trifluoro-acetona (TTA)⁽²¹⁾.

A técnica de extração por solventes orgânicos é muito eficiente na separação de TR em grupos, na purificação do Eu, do Ce e do Y^(22,24). Esta técnica não é competitiva com a troca iônica, pelo fato de necessitar grande número de estádios de equilíbrio para se obter um produto final de alta pureza.

As grandes instalações de separação das TR existentes na atualidade utilizam as associações das técnicas acima mencionadas^(25,26). Como fase de concentração ou separação prévia em grupos de TR valem-se das técnicas de dissolução ou precipitação, na separação empregando-se a troca iônica ou a extração por solventes.

No presente trabalho utilizou-se a associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e troca iônica. Como fase de separação seletiva do Ce e de enriquecimento conjunto das TR utilizou-se a técnica de precipitação homogênea fracionada, com o uso de uréia e água oxigenada como oxidante. A separação final em TR individuais foi feita por troca iônica com resina catiônica forte Dowex-50W X-8 (0,149-0,297 mm), eluente EDTA-NH₄ tamponado com ácido acético e com o uso de Cu²⁺ como íon retentor na segunda coluna.

II.2. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DO CÉRIO

Os métodos de uso corrente na separação do cério são aqueles baseados na variação do estado de oxidação, em virtude dos sais de cério-IV serem mais facilmente hidrolisáveis em relação aos sais das outras TR trivalentes. Afora isso, o Ce tem a propriedade de ser facilmente oxidado, constituindo-se por essa razão uma exceção em relação às demais TR.

A oxidação do cério pode ser efetuada com o emprego de vários agentes oxidantes como: ⁽²⁷⁾ persulfato, permanganato, dicromato, hipoclorito, clorato e água oxigenada, estes em grande parte utilizados para fins analíticos.

Os métodos clássicos da separação do cério das demais TR aplicados na tecnologia são, em resumo: oxidação dos hidróxidos de cério pelo ar a temperatura de 100 a 150°C, ⁽²⁸⁾ cloração da suspensão aquosa dos hidróxidos ⁽²⁹⁾ e oxidação eletrolítica. ⁽³⁰⁾

Os principais métodos de separação do Ce desenvolvidos em escala de laboratório são: a oxidação do cério com ozônio às temperaturas de 23°C e a 85°C ⁽³¹⁾, separação do cério por precipitação com mistura de gás amoníaco-ar ou com gás-amoníaco-água oxigenada ⁽³²⁾ a temperatura de 98°C; separação do Ce das terras cêricas no sistema (NH₂)₂CO-NH₄Cl - HCOOH-H₂O a temperatura de 90-95°C. ⁽³³⁾

II.2.1. Separação do Ce por precipitação homogênea fracionada e ozônio como oxidante.

Durante o estudo da precipitação seletiva do cério por precipitação homogênea fracionada fizeram-se também algumas experiências utilizando-se o ozônio como agente oxidante para o Ce. Estas experiências foram executadas nas mesmas condições das experiências efetuadas no sistema uréia- H_2O_2 . Na oxidação do Ce-III a Ce-IV utilizou-se o aparelho gerador de ozônio "Gasozon", com capacidade de gerar cerca de 200 mg O_3 /hora, construído para purificação de água potável (uso doméstico). O resultado preliminar obtido nestas experiências, após a hidrólise da uréia durante 3 horas a $90^\circ C$, com borbulhamento de ar-ozônio, foi um precipitado de hidróxido de cério-IV com teor de 60% em CeO_2 e um filtrado contendo cerca de 50% do total do cério contido na solução de partida. O precipitado era bem denso, mais denso que aquele obtido oxidando-se o cério com água oxigenada e muito facilmente filtrável.

O baixo teor de cério nos hidróxidos precipitados se deve, provavelmente, à pequena capacidade do ozonizador, pois segundo Bauer⁽³¹⁾, a oxidação do cério em solução requer um ozonizador capaz de gerar cerca de 2,5 g O_3 /hora.

Embora as poucas experiências feitas usando ozônio como oxidante já tenham indicado a possibilidade de êxito, esta separação do cério não foi continuada por não dispormos, no momento, de um gerador de ozônio de maior produção.

II.2.2. Separação do cério por precipitação homogênea fracionada e água oxigenada como oxidante.

No presente trabalho utilizou-se o método de precipitação homogênea fracionada, com o uso de uréia como reagente hidrolisável e água oxigenada como oxidante do cério em temperatura ao redor de $90^\circ C$, para sua separação das outras TR numa solução dos

cloretos produzida a partir do processamento da monazita.

II.3. PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA FRACIONADA DE TERRAS RARAS

Os primeiros trabalhos de aplicação da técnica de precipitação homogênea fracionada, na separação das TR, datam da 3ª década do século XX. Selwood⁽³⁴⁾ em 1933 estudou a separação de pequenas quantidades do par lantânio-neodímio por hidrólise de uréia em meio nítrico (sol. 6 g/l mistura Nd+La). Fogg e Hess⁽³⁵⁾ em 1936 estudaram a separação érbio-ítrio em soluções nítricas contendo sulfato, por hidrólise de uréia a temperatura de 90-95°C.

Por muito tempo esta técnica limitou-se às aplicações na química analítica, para análise gravimétrica e nos estudos de coprecipitação⁽³⁶⁻³⁸⁾. Entretanto, na década de 50 foram desenvolvidos alguns trabalhos de aplicação tecnológica da precipitação homogênea nos Estados Unidos, Japão e Rússia. Jaquit⁽³⁹⁾ fez o estudo da precipitação dos carbonatos de terras ítricas por meio de hidrólise dos correspondentes tricloroacetatos. Murrell, Quill e Salatusky⁽⁴⁰⁾ obtiveram os carbonatos de lantânio, neodímio e samário hidrolisando os correspondentes tricloroacetatos. Kleimberg e colab.⁽⁴¹⁾ precipitaram homogêneamente os sulfatos de TR a partir de suas soluções dos sulfamatos, para o fracionamento em grupos, usando nitrito para a decomposição do sulfamato. Hagiwara⁽⁴²⁾ estudou o efeito de pH e da presença de sais de amônio na precipitação das TR individuais, por hidrólise de uréia em soluções tamponadas com ácidos orgânicos, entre eles os ácidos fórmico e acético. Andreeva⁽⁴³⁾ utilizou uréia na separação das terras ítricas.

Do levantamento de bibliografia que fizemos observa-se que o número de trabalhos que usam a técnica de precipitação homogênea na separação das TR é bem pequeno e não existem, praticamente, trabalhos de aplicação tecnológica de separação de TR por hidrólise de uréia.

No presente trabalho procuramos explorar a facilidade

de com que a uréia sofre hidrólise e a facilidade com que o cério é oxidado a Ce-IV para a precipitação fracionada das TR a partir de seus cloretos. A parte experimental foi programada com o objetivo de hidrolisar a uréia na presença de água oxigenada apenas na primeira fração, precipitando totalmente o cério na sua forma oxidada e, nas precipitações seguintes, outras TR, sem água oxigenada, fazendo-se o controle apenas pelo pH.

II.3.1. Mecanismo da precipitação homogênea de TR por hidrólise de uréia.

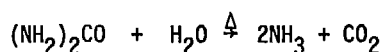
É conhecido que os lantanídeos apresentam uma variação considerável de basicidade através de toda a série⁽⁴⁾. Em consequência da diminuição do raio iônico cristalino com o aumento do número atômico, a basicidade e a solubilidade dos hidróxidos das TR diminuem no mesmo sentido. Assim, lutécio, a última das TR, precipita em pH menor que o lantânio, a primeira das TR. Entre os dois extremos existe toda uma graduação nos valores do pH nos quais os hidróxidos são precipitados e também nos valores dos produtos de solubilidade⁽⁴⁴⁾. Do ponto de vista prático isso significa que se pode precipitar primeiro o lutécio, subindo o pH da solução ao redor de 6,3, enquanto a precipitação completa do lantânio exige meio definitivamente alcalino. A presença de sais de amônio, como o cloreto de amônio, pode tornar a precipitação dos hidróxidos de lantânio mais difícil ainda.

Contudo, um sério obstáculo se apresenta na prática, quando é feita a precipitação dos hidróxidos das TR por adição de hidróxidos de amônio ou de sódio: os precipitados obtidos são gelatinosos e de difícil filtração.

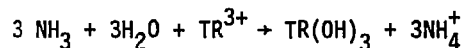
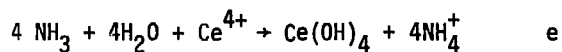
Com o objetivo duplo de explorar esta graduação na basicidade das TR e controlar com facilidade e rigor o pH de precipitação, escolhemos a técnica de precipitação homogênea com uréia para a precipitação fracionada das TR. Acresce-se a estas vantagens ainda o fato de os precipitados obtidos serem mais densos e de fácil filtração. Ainda mais, o cério tetravalente é menos básico que os lantanídeos trivalentes; exploramos também esta vantagem para a sua

separação em primeiro lugar, fazendo-se a hidrólise da uréia na presença de água oxigenada.

A hidrólise da uréia inicia-se em temperatura próxima de 90°C (13), conforme a reação:



Durante a hidrólise, as moléculas de amônia liberadas na reação contribuem para um aumento gradativo do pH e tendo como consequência a precipitação dos hidróxidos de cério-IV e das outras TR, cuja composição, por simplicidade, admitimos como Ce(OH)₄ e TR(OH)₃, segundo as reações:



Considerando-se uma mistura binária de terras raras TR e TR' em solução, no equilíbrio, a distribuição obedece uma lei logarítmica⁽⁴⁵⁾ e o fator de separação pode ser dado pela relação:

$$\alpha = \log(TR'_0) (TR_f) / \log(TR'_f) (TR_0)$$

onde α = fator de separação, (TR₀), (TR'₀), (TR_f) e (TR'_f) são as concentrações iniciais e finais das terras raras TR e TR' na solução, respectivamente. A eficiência da técnica de precipitação homogênea pode ser medida pela resposta fator de separação. Para as terras raras adjacentes o fator de separação é, na maioria das vezes, pouco maior que a unidade.

II.4. SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DAS TR POR TROCA IÔNICA

A tentativa da aplicação de troca iônica na separação de TR deve-se a Russel e Pearce⁽⁴⁶⁾; entretanto, somente após 1942 houve um real desenvolvimento do processo, com os programas dos projetos "Manhattan" e "Plutonium", nos Estados Unidos. Nesses programas foram desenvolvidos numerosos trabalhos de separação de TR com o uso de ácido cítrico como complexante para eluir as diversas TR em colunas de resinas catiônicas. Os estudos foram desenvolvidos utilizando o ácido cítrico de alta concentração (cerca de 5%) e de baixa concentração (cerca de 0,1%), em vários pH.

Os trabalhos realizados com ácido cítrico de alta concentração e pH 2 a 4 foram elaborados no "Clinton Laboratory" em Oak Ridge⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾, cujo objetivo era separação de traços de TR. Tompkins e colab.⁽⁴⁷⁾, em 1943, estudaram a separação dos produtos de fissão, incluindo-se as TR de fissão, usando ácido cítrico como complexante. Marinsky e colab.⁽⁴⁸⁾ fizeram o estudo da química de identificação dos radioisótopos do neodímio por meio de separação com ácido cítrico. Harris e colab.⁽⁴⁹⁾ elaboraram estudo de separação das terras raras com ácido cítrico como eluente. Ketelle e Boyd⁽⁵⁰⁾ fizeram o estudo da separação de terras raras com resina catiônica forte Dowex-50 e ácido cítrico como eluente, e estudaram também a influência do tamanho das partículas da resina, temperatura e vazão nas colunas. Tompkins e Mayer⁽⁵¹⁾ fizeram o estudo da análise teórica da coluna de separação (no equilíbrio) e verificaram a influência das concentrações das TR e do eluente ácido cítrico nos coeficientes de distribuição. Observaram que o uso de ácido cítrico em alta concentração podia ser empregado na separação de traços de TR, todavia, concluíram que o seu emprego era anti-econômico quando na separação de macroquantidades de TR.

Os trabalhos de separação das TR com ácido cítrico em baixa concentração e pH 5 a 8 foram desenvolvidos por Spedding e colab.^(52 - 59), de 1943 a 1954, no "Ames Laboratory", realizando um estudo completo das variáveis envolvidas na separação de grande quantidade de TR, usando resina catiônica forte nos ciclos amônio e hidrogênio. As variáveis estudadas foram: concentração do ácido cítrico, pH

do eluente, vazão de eluição, tamanho da partícula da resina e comprimento da coluna. Os autores concluíram que o uso do ácido cítrico de baixa concentração promove separação satisfatória de grande quantidade de TR. Os mesmos autores⁽⁵⁴⁾ valendo-se dos conhecimentos adquiridos construíram uma planta piloto de separação de TR utilizando-se ácido cítrico de baixa concentração, obtendo TR com teor de 99,9% de pureza.

Por outro lado, na França, Trombe⁽⁶⁰⁾ e Loriers⁽⁶¹⁾ desenvolveram, paralelamente, o estudo da separação de TR utilizando também o ácido cítrico como eluente e conseguindo bons resultados.

Na Rússia, Preobrazlenski e colab.⁽⁶²⁾ desenvolveram o estudo da separação das TR utilizando resina cationite KU-2, usando solução neutra de lactato de amônio como eluente.

Nos últimos decênios, o estudo da aplicação dos quelantes orgânicos na separação das TR tornou-se muito importante, em virtude da propriedade destes na formação de complexos estáveis com aqueles elementos. Os quelantes orgânicos de uso corrente na separação de macro-quantidade de TR são^(63 - 86): o ácido nitrilo-triacético (NTA)⁽⁶⁶⁾, o ácido hidroxietileno-diamino-tetracético (HEDTA)^(67, 68) e o ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA)^(69 - 85). Vickery⁽⁶³⁾, em 1952, fez o estudo comparativo da eficiência de vários tipos de agentes quelantes na separação das TR. Holleck⁽⁶⁴⁾, em 1954, fez o estudo comparativo da eficiência dos agentes quelantes EDTA e HEDTA na separação de TR do grupo cérico, em leito de resina catiônica forte Dowex-50 nos ciclos sódio, potássio, amônio e hidrogênio. Verificou-se que quando se utilizam sais do ácido EDTA como eluente não pode ser usada resina catiônica forte no ciclo de hidrogênio, em virtude da formação de um composto insolúvel, provavelmente, do próprio ácido livre H_4EDTA , durante a eluição. Por este motivo, Spedding e colab.⁽⁷²⁾ propuseram o uso de íons metálicos como o Fe^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} e Powell⁽⁷⁷⁾ sugeriu o uso de Zn^{2+} com íon retentor na separação das TR, quando se usa EDTA como eluente.

Krumholz e colab.⁽²⁾ utilizaram o Zn^{2+} como íon re

tentor na separação do ítrio e do disprósio nas terras ítricas e propuseram o uso de EDTA em leito de resina na forma de Zn^{2+} para a separação das TR da monazita brasileira. Na opinião destes autores a técnica de troca iônica pode ser aplicada com sucesso somente após a retirada do cério e do lantânio (maiores constituintes da monazita), em virtude destes elementos formarem espécies hidratadas HCe (EDTA) e HLa(EDTA), durante a eluição, precipitando nos interstícios dos grãos da resina.

Spedding e colab. (73) fizeram o estudo de separação das TR utilizando Fe^{3+} como íon retentor em leito de resina catiônica forte Nalcite HCR e EDTA-NH₄ como eluente. Durante a eluição observaram um deslocamento muito lento das bandas de TR e, além disso, notaram que a faixa de pH do trabalho era muito restrita, visto que em baixo pH há a tendência de formação de precipitados, provavelmente de H₄EDTA, nos interstícios dos grãos da resina, e em alto pH há formação de hidróxidos de ferro-III, compostos insolúveis que dificultam a eluição. Estes mesmos autores (74) desenvolveram o estudo da separação das terras ítricas e céricas, partindo de algumas dezenas de gramas de TR, utilizando colunas com resina catiônica forte Nalcite HCR e cobre como metal retentor. O eluente utilizado foi EDTA 2% com pH= 8,5 e velocidade de eluição 0,5 ml . cm⁻² . min.⁻¹, obtendo-se bons resultados. Fizeram também o estudo de pH do eluente no intervalo de 7,46 a 8,46, observando-se resultado idêntico. Por outro lado, os mesmos autores puderam fazer uma comparação entre os eluentes EDTA e ácido cítrico, a partir dos resultados obtidos nestas experiências e aquelas realizadas anteriormente usando ácido cítrico como eluente (52-59). Verificaram que o EDTA é superior ao ácido cítrico, além de o eluído com EDTA ter uma concentração de cerca de 10 a 20 vezes maior em TR.

Powell e Spedding (79, 80), de 1957 a 1964, desenvolveram a separação de grandes quantidades de TR com resina catiônica forte usando EDTA e HEDTA como eluente e cobre-II como íon retentor. Notaram que quando da utilização do EDTA como eluente em resina catiônica forte na forma cobre o controle de acidez é muito importante, visto que, com pH acima de 8,4 algumas terras pesadas como o lutécio, itérbio, túlio e érbio atravessam a barreira do cobre contribuindo pa

ra redução no rendimento. Outra variável muito importante estudada por Powell⁽⁸⁰⁾ foi a concentração do EDTA no eluente. Verificou que uma alta concentração de EDTA conduz à formação de um precipitado, provavelmente de Cu-EDTA que obstrui a coluna. Por esta razão estes autores usaram EDTA em baixa concentração, cerca de 0,015 molar e pH entre 8,2 a 8,5. Mais tarde, estes mesmos autores construíram uma planta piloto de purificação de concentrados de lantanídeos a partir da xenotima, obtendo cerca de 500 kg de ítrio com teor de 99,9%.

Loriers e Lenoir⁽⁷⁵⁾ em 1958, baseados na teoria de desenvolvida por Spedding, fizeram algumas experiências usando TR do grupo ítrico em quantidades de alguns quilogramas, em quatro colunas de resina catiônica forte Dowex-50, ligadas em série, utilizando-se cobre-II como íon retentor. A eluição foi feita com solução de EDTA 1% e pH = 7,0, obtendo-se alguns quilogramas de ítrio com teor de 99%, disprósio, gadolínio e érbio com teores de 90%. Brunisholz⁽⁷⁶⁾, em 1959, fez o estudo da separação de alguns gramas de TR, em colunas com resina catiônica forte Dowex-50 W, sendo uma das colunas no ciclo cobre. Usou como eluente uma solução de versenato de magnésio e amônio, tamponado com ácido acético, para a separação das terras cêricas e tamponado com ácido fórmico para separação das terras ítricas. Verificou que o uso de eluente tamponado evita a formação de precipitados, durante a eluição, decorrente da variação de acidez na coluna.

Na presente dissertação estudamos a separação de TR individuais a partir dos concentrados obtidos por precipitação homogênea fracionada, mencionada no item II.3., utilizando-se a prática de troca iônica em colunas de resina catiônica forte Dowex-50 W, eluente EDTA tamponado com ácido acético e com uso de Cu-II como íon retentor.

II.4.1. Mecanismo de separação das TR por troca iônica.

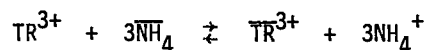
Entre os principais fatores que influenciaram a separação de TR por cromatografia de troca iônica estão: sorção seletiva das TR pela resina, diferença entre as constantes de estabilida

de dos complexos e condições de eluição⁽¹⁵⁾.

A sorção seletiva das TR por resina catiônica forte baseia-se na atração da parte negativa da resina e o cátion de TR, por força eletrostática, cuja intensidade de atração depende do raio iônico hidratado. A fixação dos lantanídeos pela resina é tanto maior quanto menor for o tamanho do raio iônico hidratado. Para os íons trivalentes de TR o tamanho do raio iônico hidratado cresce com o número atômico, portanto, eles são absorvidos por resina catiônica em ordem decrescentes dos seus números atômicos. Assim, a seletividade é dada pela série:⁽⁴⁾ $La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Nd^{3+} > Pm^{3+} > Sm^{3+} > Eu^{3+} > Gd^{3+} > Tb^{3+} > Dy^{3+} > Y^{3+} > Ho^{3+} > Er^{3+} > Tm^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$. Nesta série o lantânio é o mais fortemente absorvido pela resina e o lutécio é menos fortemente absorvido. Existe uma pequena diferença na intensidade de absorção entre os íons trivalentes de TR adjacentes pela resina, diferença essa que pode ser expressa em termos de coeficiente de distribuição, no equilíbrio.

Para uma mistura binária de terras raras, TR e TR' o fator de separação, no equilíbrio, pode ser dado pela relação dos coeficientes de distribuição dos lantanídeos na fase resina e na solução.

No equilíbrio,⁽⁸⁶⁾ tem-se:



O coeficiente de distribuição (K_d) é dado pela relação :

$$K_d = (\overline{TR}^{3+}) / (TR^{3+}) \text{ para o lantanídeo TR}$$

$$\text{e } K'_d = (\overline{TR}'^{3+}) / (TR'^{3+}) \text{ para o lantanídeo TR'}$$

onde (TR^{3+}) , (\overline{TR}^{3+}) , (TR'^{3+}) e (\overline{TR}'^{3+}) são as concentrações dos íons trivalentes TR^{3+} e TR'^{3+} , nas fases solução e resina, respectivamente.

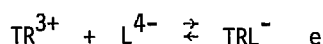
Nestas condições o fator de separação pode

ser dado pela relação dos coeficientes de distribuição K_d e K'_d , assim

$$\alpha_o = K_d/K'_d \quad \alpha_o = \text{fator de separação}$$

Para as TR adjacentes o fator de separação é bem próximo da unidade. Assim, a diferença de intensidade da absorção pela resina, entre os íons de TR adjacentes, não é suficiente para uma boa separação. Por essa razão, geralmente, usam-se agentes complexantes para aumentar o fator de separação. Os agentes complexantes mais usados são os ácidos cítricos e os quelantes orgânicos, tais como: EDTA, HEDTA, NTA que formam complexos estáveis com as TR⁽⁶⁶⁾.

Considerando-se uma mistura binária de lantanídeos TR e TR', no equilíbrio, o fator de separação pode ser definido pela relação das constantes de estabilidade dos complexos. Assim, para o ligante EDTA (L) em contacto com os íons TR e TR' ocorre as seguintes reações:



As constantes de estabilidade dos complexos de TR e de TR', com os ligantes L, são dadas pelas relações:

$$K_{TRL} = (TRL^-) / (L^{4-})(TR^{3+}) \quad e$$

$$K_{TR'L} = (TR'L^-) / (L^{4-})(TR'^{3+}).$$

onde (TRL^-) , $(TR'L^-)$ e (L^{4-}) são as concentrações dos complexos formados e do complexante (EDTA), respectivamente.

O fator de separação, agora com o uso de agente complexante, é dado pela relação:

$$\alpha_{TR'L} = (K_{TRL}) / (K_{TR'L})$$

O fator de separação total é dado pelo produto dos dois fatores⁽⁸³⁾, porque os efeitos da afinidade da resina pelas TR e da formação dos complexos se somam, assim:

$$\alpha_{\text{TR}}^{\text{TR}'} = \alpha_o \cdot \alpha_{\text{TR}'L}$$

O fator de separação total pode ser aumentado com o uso de íons metálicos, com propriedade de formar complexos mais estáveis que os íons de TR. Assim, quando se faz a eluição das colunas, a primeira contendo íons de TR e a segunda íons de Cu-II, com uma solução complexante, por exemplo o EDTA, há formação de complexos TR com EDTA. À medida que essa solução complexada entra em contacto com os íons de Cu^{2+} fixados na resina, ocorre a substituição destes íons por íons de TR^{3+} que então se fixam na resina, substituindo os íons Cu^{2+} , originando a formação de complexos de cobre com o EDTA, cuja constante de formação contribui para o aumento do fator de separação total. Este mecanismo de eluição do íon cobre pelo contacto de resina- Cu^{2+} por meio de uma solução EDTA-TR e fixação dos íons TR^{3+} se repete com grande frequência, tendo como resultado melhor separação das zonas correspondentes às diversas TR ao longo da coluna. Como consequência os íons Cu^{2+} são eluídos primeiro, e com a admissão contínua do eluente, terminada a eluição do cobre, começa a eluição dos lantanídeos, estes aparecendo sequencialmente, na ordem decrescente de seus números atômicos.

A eficiência da coluna de troca iônica pode ser avaliada pelo número de placas teóricas. A altura equivalente de placas teóricas (h) é função do tempo de contacto e da velocidade de troca das espécies; consequentemente, ela depende das seguintes variáveis: vazão de eluição, tamanho da partícula da resina, concentração e pH da solução carga, eluente, temperatura e estabilidade dos complexos.^(87, 88)

O tratamento matemático do cálculo da altura equivalente de placas teóricas e do número de placas teóricas foi desenvolvido por vários autores.^(51, 80, 89)

Powell e Spedding⁽⁸⁰⁾, para determinar o número de placas teóricas, consideraram um mol de uma mistura binária de terras raras TR e TR', no equilíbrio estacionário, e fizeram o balanço de material numa placa arbitrariamente escolhida (p). Assim:

$$N_{p+1} + \bar{N}_{p-1} = N_p + \bar{N}_p \quad (a)$$

onde N_p e N_{p+1} são as frações molares de TR que saem do p e p+1 êsimo estágio na fase aquosa; \bar{N}_{p-1} e \bar{N}_p são as frações molares de TR que deixam o p-1 e p êsimo estágio na fase resina.

Nestas condições, para uma mistura binária de terras raras TR e TR', define-se a altura de placa teórica na p êsima placa por:

$$N_p/(1-N_p) = \alpha \frac{TR}{TR'} (N_{p+1})/(1-N_{p+1}) \quad (b)$$

Para sistema com (n) números de placas distintas no equilíbrio, tem-se:

$$r_n = (\alpha \frac{TR}{TR'})^n r_0 \quad (c)$$

onde r_n e r_0 são as relações molares de TR e TR' que deixam a placa (n) e entram na última placa (0), respectivamente. Sendo $\alpha \frac{TR}{TR'}$ o fator de separação total, definido anteriormente.

O número de placas teóricas (n) pode ser determinado graficamente ou analiticamente a partir da fórmula (c).

Para colunas de mesmas dimensões, quanto maior o número de placas teóricas, mais eficiente é a coluna.

III. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Neste capítulo será apresentado o desenvolvimento experimental utilizado no presente estudo. Os dados obtidos, apresentados na forma de tabelas e gráficos, serão discutidos progressivamente em cada situação, afim de propiciar um maior relacionamento entre o trabalho experimental e o objetivo, possibilitando desta forma, uma facilidade maior de interpretação dos resultados obtidos.

III.1. EQUIPAMENTOS

- Motor tipo RM-22 K.G. 110/115 V, provido de agitador e regulador de velocidade.
- Termômetro, 0 a 100°C.
- Potenciômetro modelo E-396. Procedência Metrohm, Suíça.
- Cronômetro Jaquet.
- Funil de Buchner, diâmetro interno 11 cm.
- Filtro de aço inoxidável com lona, diâmetro interno 14 cm e altura 14 cm.
- Bico de Bunsen e tela de amianto.

- Reatores químicos com volumes úteis: 0,5; 2,0 e 15 litros.
- 2 colunas de vidro com volume útil de 2 litros de resina úmida, com altura de 100 cm e diâmetro interno de 5 cm. A primeira coluna era sempre destinada à fixação das TR e a segunda destinada à retenção do íon cisalhador Cu^{2+} . As duas colunas eram ligadas em série, mas podendo trabalhar também separadamente.
- 2 colunas de vidro com volume útil de 500 ml de resina úmida, com altura de 75 cm e diâmetro interno 3 cm.
- Recipiente de vidro com volume de 1 litro.
- Garrações de vidro, com volume de 12 litros.
- Vidraria, tubos de borracha, suportes, garras, pinças e equipamentos de laboratório em geral.

As montagens dos equipamentos para as operações de precipitação homogênea e de troca iônica são representadas nas figuras 2 e 3, respectivamente.

III.2. REAGENTES

Terras raras (TR)

Em todas as experiências de fracionamento por precipitação homogênea descrita neste trabalho foi usado um único concentrado de lantanídeos, denominado frequentemente como "cloretos de TR". Esta matéria prima é obtida a partir da monazita e apresenta a seguinte composição média:

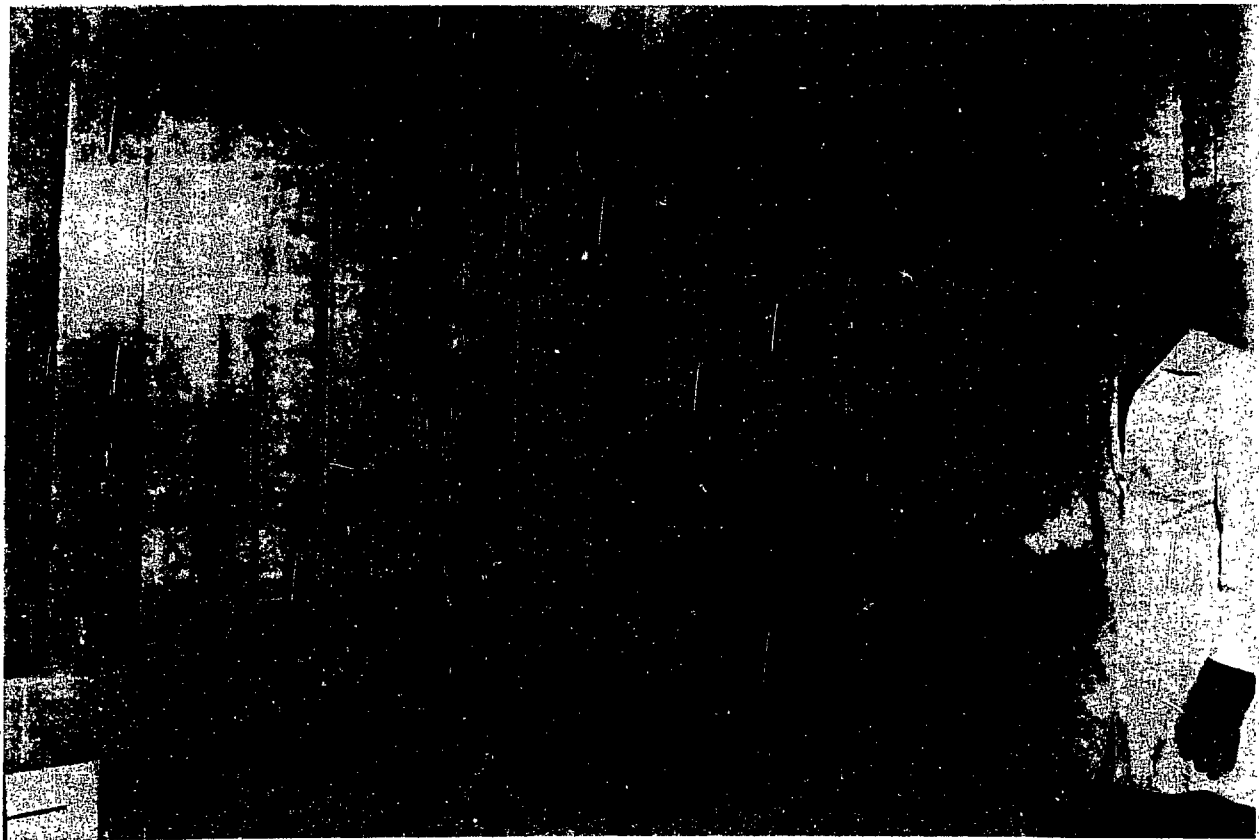


FIGURA 2. Montagem para precipitação homogênea fracionada.

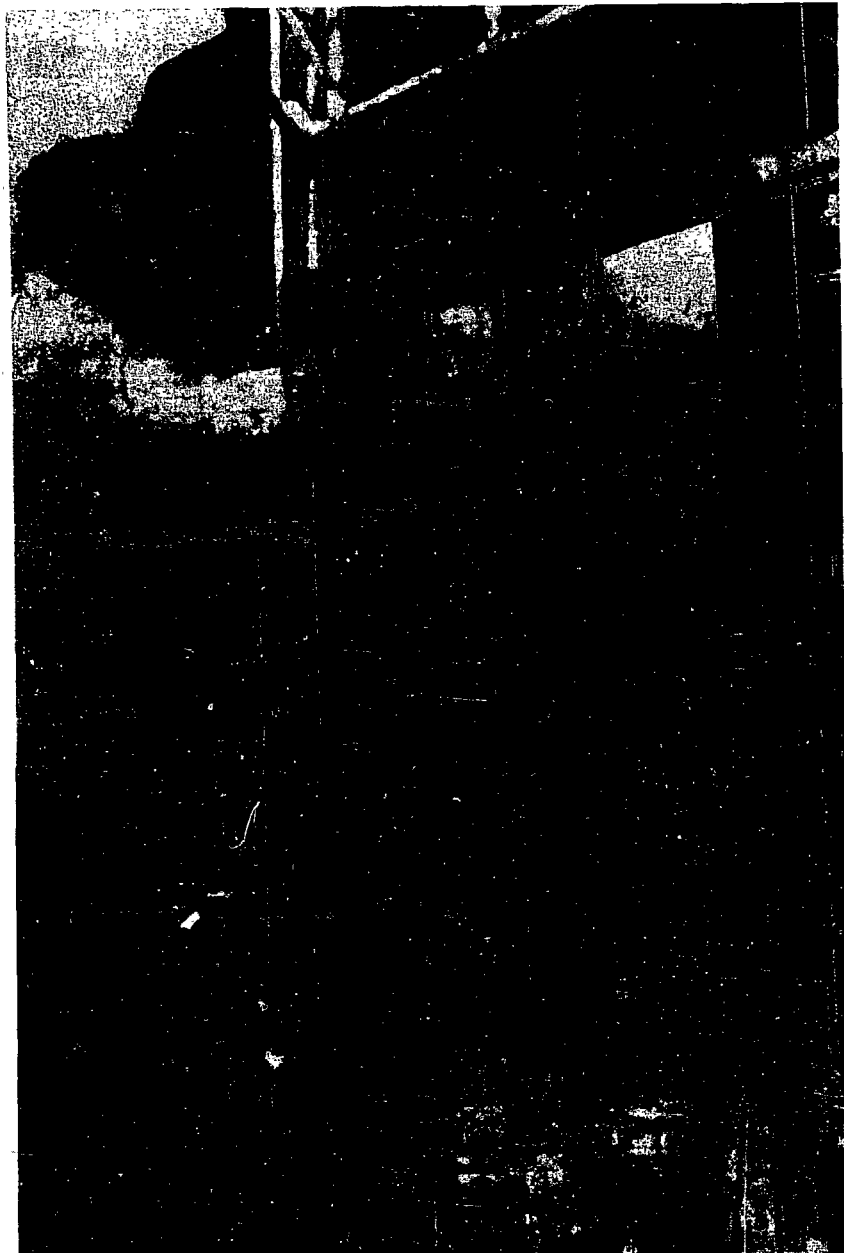


FIGURA 3. Montagem para operações de troca iônica.

TABELA 2

COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS LANTANÍDEOS NOS "CLORETOS DE TR"

ELEMENTO	PERCENTAGEM COMO ÓXIDO
Ce	47,0
La	24,0
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	n.d.
Y	1,4

As soluções de cloretos de TR foram preparadas por diluição com água, usando o concentrado como recebido da Administração da Produção da Monazita, São Paulo.

- Urêia (grau técnico)
- Ácido clorídrico (grau técnico)
- Água oxigenada (grau técnico) - concentração 130 volume (30%).

- Solução de sulfato de amônio 1 M. Obtida por dis
solução do sul
fato de amônio cristalino, em água desionizada.

- Solução de sulfato de cobre. Obtida por dissolu-
ção de cristais de
sulfato de cobre com água desionizada e diluindo para se obter uma so
lução com concentração de 10 g/l em Cu-II e pH = 4,0.

- Solução de EDTA-NH₄. Obtida por dissolução do áci
do EDTA, cristalizado, em hi
dróxido de amônio concentrado, seguida de diluição com água desioniza-
da para se obter soluções de EDTA-NH₄ com concentrações variando de
10 a 20 g/l em EDTA e pH entre 6 e 9,5.

- Solução de EDTA-NH₄ tamponado com ácido acético.
Esta solução foi obtida por adição de ácido acético glacial à solução
de EDTA-NH₄, para se obter soluções 0,1 a 0,2 molar em ácido acético
e concentração de EDTA-NH₄ desejada.

- Soluções de lantanídeos para carga das colunas de
troca iônica. Obtidas por dissolução dos "hidróxidos" de TR em ácido
clorídrico e em seguida fazendo-se a diluição com água desionizada pa-
ra obter uma concentração de 10 g/l em R₂O₃. Estes "hidróxidos" de TR
foram obtidos por precipitação homogênea de acordo com a técnica de
sempre desenvolvida e descrita nesta dissertação.

- Resina. Durante todo o trabalho foi usada um só
lote de resina catiônica forte, Dowex-50
W X-8 (0,149 - 0,297 mm).

III.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

As determinações analíticas foram realizadas nos La-
boratórios Analíticos do Departamento de Engenharia Química (DEQ), uti-
lizando-se diferentes técnicas como: espectrofotometria (visível e UV),

espectrofluorimetria, espectrografia, complexometria, gravimetria e polarografia.

- Neodímio, praseodímio e samário. Foram determinados por espectrofotometria, preparando-se as amostras e em seguida fazendo-se as leituras nos comprimentos de onda: 5750 Å para o Nd; 4440 Å para o Pr e 4020 Å para o Sm, em células de quartzo de 0,5 a 2,0 cm, em soluções clorídricas⁽⁹⁰⁾.

- Térbio, európio, gadolínio e cério. Foram determinadas por espectrofluorimetria em meio HCl 0,5N e por espectrofotometria (UV) em meio HClO₄ 1 N. O cério foi determinado, também, por titulação iodométrica⁽⁹²⁾. Európio foi, em alguns casos, determinado polarograficamente em NH₄Cl.

- Lantânio e as TR do grupo ítrico. Foram determinadas por espectrografia de emissão. Determinou-se também o peso atômico médio nas frações que continham lantânio, por complexometria com EDTA⁽⁹¹⁾. Em numerosas determinações foi usada a técnica gravimétrica, precipitando-se os oxalatos de TR, filtrando, calcinando e pesando como óxidos.

III.4. PROCEDIMENTO

III.4.1. Fracionamento dos lantanídeos pela técnica de precipitação homogênea por hidrólise de uréia.

Prepara-se a solução de TR, a partir do concentrado de "cloretos de TR", por diluição com água desionizada, transfere-se para o reator químico e ajusta-se o pH a 2,0 com ácido clorídrico diluído. Em seguida adiciona-se uréia e aquece-se até atingir a temperatura de 70°C, com agitação contínua, quando então, se inicia a gotejar água oxigenada com vazão constante. A 75°C observa-se que a solução, inicialmente de coloração amarelada, muda para

alaranjada. A precipitação dos hidróxidos de Ce-IV (ou outros produtos da hidrólise) inicia-se em temperatura próxima de 86°C e em $\text{pH} = 2,5$. Mantém-se o aquecimento ($90 \pm 2^{\circ}\text{C}$) durante o intervalo de tempo suficiente para precipitar todo o cério contido na solução. Após a precipitação deste, filtra-se, obtendo-se o primeiro precipitado (P_1), contendo hidróxido de cério-IV, de cor alaranjada. O primeiro filtrado (F_1), de cor rosada, com pH em torno de 5,0, contém as demais TR. Para a precipitação das frações seguintes, parte-se do filtrado (F_1), adiciona-se novamente a uréia e eleva-se a temperatura. Ao atingir a temperatura de 90°C , inicia-se a precipitação dos hidróxidos de TR, de coloração rosada e neste ponto a solução atinge $\text{pH} = 5,6$. A temperatura é mantida em $93 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 2 horas e em seguida filtra-se a mistura, obtendo-se o segundo precipitado (P_2) que é constituído por uma mistura de hidróxidos de TR enriquecidos em Nd, Pr e Sm, e um segundo filtrado (F_2) que tem ainda coloração rosada e pH em torno de 5,8. Estas operações são repetidas até a obtenção de um filtrado final praticamente incolor, enriquecido em lantânio, conforme esquema representado na Figura 4. Conforme é mostrado nesta figura, o esquema de precipitação homogênea pela hidrólise de uréia resulta num total de cinco precipitados: P_1 , P_2 , P_3 , P_4 e P_5 , e um filtrado final (F_5), portanto, seis frações ao todo.

Cada precipitado é dissolvido com ácido clorídrico, em seguida a solução é analisada para se conhecer o conteúdo de TR e diluída para se ter uma concentração final de 10 g/l em lantanídeos. Esta solução, que será usada como influente para a primeira coluna de resina, tem $\text{pH} \approx 4,0$.

III.4.2. Fracionamento dos lantanídeos pela técnica de troca iônica.

Faz-se a separação individual dos lantanídeos nestas frações enriquecidas por operação de troca iônica, em duas colunas ligadas em série, cada uma contendo 2 litros de resina úmida. A primeira coluna de resina catiônica é condicionada na forma amônio, pela percolação de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M e lavada com água desionizada até eliminação do sulfato intersticial. Em seguida a pri

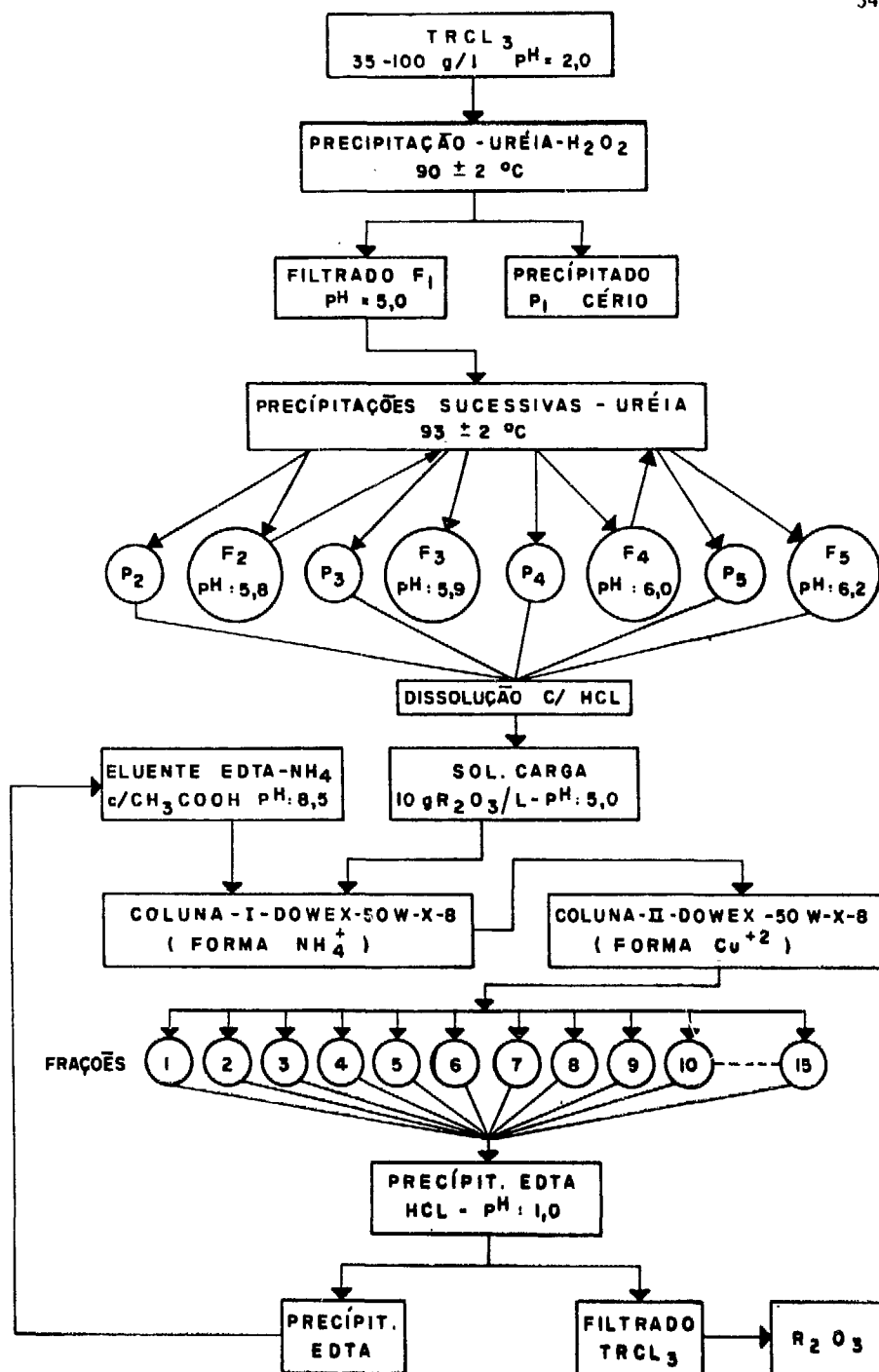


FIGURA 4. Principais fases da associação dos processos de Precipitação Homogênea e Troca Iônica no fracionamento das TR.

meira coluna é carregada com terras raras, até aproximadamente 75% de sua capacidade, usando-se como influente a solução obtida pela dissolução do precipitado no fracionamento com uréia. Terminada a carga, a coluna é lavada com água desionizada até eliminação dos íons Cl^- . A segunda coluna é carregada com íons Cu^{2+} até 75% de sua capacidade, passando-se uma solução de sulfato de cobre 10 g/l em Cu^{2+} e o sulfato intersticial é eliminado pela lavagem com água desionizada. A primeira e a segunda coluna são assim condicionadas separadamente. Em seguida são conectadas em série e estão prontas para a eluição. Esta é feita com uma solução de EDTA- NH_4 tamponada com ácido acético. Obtem-se como primeiro eluído cerca de 2 litros de solução incolor, como segundo eluído cerca de 8 litros de solução de cobre complexado com EDTA e no final um terceiro eluído contendo os complexos de TR com EDTA. Esta última solução de TR, com volume total de aproximadamente 10 litros, é recolhida em frações de 500 ml (em média), conforme figura 4. As frações seguintes, apresentam-se quase incolor (Sm), violeta (Nd), verde (Pr) e as frações finais, novamente incolores (La), respectivamente. Terminada a eluição, cada fração é tratada convenientemente para a recuperação do EDTA como ácido livre e das TR.

Procede-se a recuperação do EDTA nas frações ricas acidulando-se com HCl até atingir $\text{pH} = 1$, quando então se cristaliza o EDTA. O precipitado é filtrado, lavado e estocado para ser reusado. Os filtrados do EDTA contêm as diversas frações de TR que são, posteriormente, analisadas pelos métodos descritos no item anterior.

III.4.3. Reaproveitamento do cobre e do EDTA

A recuperação do cobre a partir de seus complexos CuEDTA eluídos nas operações de troca iônica foi efetuada utilizando-se a tiouréia como reagente, obedecendo-se o seguinte procedimento:

A solução de Cu-EDTA é levemente acidulada com HCl e em seguida aquecida a $70-80^\circ\text{C}$, quando então inicia-se a adicionar tiouréia aos poucos até a mudança de coloração da solução azul para verde claro. Neste ponto inicia-se a alcalinizar com hi

dróxido de amônio até a formação de precipitados pretos de Cu_2S . Este precipitado (Cu_2S) é separado por filtração, secado e estocado. O filtrado que é quase incolor contém EDTA e pequena quantidade de TR que atravessou a barreira de cobre. O EDTA é depois recuperado por adição de HCl até $\text{pH} = 1$. O ácido livre cristalizado (EDTA) é filtrado, lavado e secado. As TR no filtrado são precipitadas com ácido oxálico e transformadas em óxidos por calcinação. Por outro lado, o precipitado de Cu_2S pode ser dissolvido com ácido nítrico concentrado ou ustulado e depois dissolvido, para ser reusado como influente na coluna II.

Este processo de recuperação de cobre com o uso de tiouréia foi desenvolvido por Abrão⁽⁹⁵⁾. A tiouréia tem a propriedade de gerar H_2S , por aquecimento, lentamente, como um dos produtos de hidrólise. O uso de tiouréia em substituição ao ácido sulfídrico (H_2S) apresenta uma série de vantagens: evita os odores desagradáveis de gás sulfídrico quando se usa o H_2S ; e permite obter precipitados de boa característica de filtração.

III.5. PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FRACIONAMENTO.

Foram realizadas cerca de 100 experiências de precipitação homogênea num total de 600 frações, com finalidade de estabelecer as condições ótimas de precipitação por hidrólise controlada de uréia com o objetivo de separar quantitativamente o cério e obter hidróxidos de cério-IV, com maior pureza possível, na primeira fração; enriquecimento satisfatório em neodímio, praseodímio e samário, nas frações seguintes; e enriquecimento em lantânio no filtrado final. Fizeram-se, também, experiências para verificação da reprodutibilidade do processo para diferentes volumes de solução de cloretos de TR.

Utilizando-se as frações obtidas pela precipitação homogênea foram realizadas 25 experiências de fracionamento por troca iônica em colunas com resina catiônica forte, usando-se como eluente EDTA-NH_4 tamponado com ácido acético e Cu^{2+} como íon retentor. Estas experiências foram programadas com o objetivo de estabelecer as condi

ções ótimas de eluição e a obtenção de TR individuais de boa pureza. Finalmente, várias frações obtidas nas experiências de troca iônica acima descrita, foram combinadas e submetidas a novos fracionamentos nas duas colunas, para alcançar maior pureza.

III.5.1. Condições experimentais para a precipitação homogênea fracionada por hidrólise de uréia.

As experiências de precipitação homogênea fracionada foram efetuadas fazendo-se, inicialmente, a precipitação seletiva do cério e em seguida o enriquecimento de outros lantanídeos (Nd, Pr, Sm e La). Todas as experiências de precipitação homogênea foram executadas nos seguintes intervalos: volume de solução de TRCl_3 : 0,5 a 15 litros; concentração : 35 a 150 g R_2O_3 /l, temperatura: 85 a 98°C e pH: 2,0 a 6,5.

III.5.2. Precipitação seletiva do cério.

Para a determinação das condições ótimas de precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV, por hidrólise de uréia e uso de água oxigenada como oxidante, fizeram-se experiências para estudar as seguintes variáveis:

1. temperatura de precipitação do Ce (hidrólise de uréia);
2. concentração da solução de cloretos de TR;
3. relação uréia/ R_2O_3 ;
4. relação H_2O_2 /Ce,

mantendo-se constantes os parâmetros: pH inicial da solução de terras raras e a concentração inicial da água oxigenada.

III.5.2.1. Influência da temperatura na precipitação do cério.

No estudo da influência da tem

peratura na precipitação seletiva do cério fizeram-se as experiências no intervalo de 85 a 96°C, nas seguintes condições:

- Volume da solução de TRCl_3 : 500 ml.
- Concentração da solução de TRCl_3 : 50 g R_2O_3 /l.
- pH inicial da solução de TRCl_3 : 2,0.
- Relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 3.
- Concentração inicial de H_2O_2 : 15% em massa ou 65 volumes.

Nestas experiências de precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV foram gastos, em média, 200 ml de H_2O_2 (15%). A duração de cada experiência variou de 3 a 5 horas.

Os resultados desta série de experiências estão na Tabela 3.

TABELA 3

PRECIPITAÇÃO SELETIVA DO Ce NO SISTEMA TR-URÉIA- H_2O_2 .
EFEITO DA TEMPERATURA

EXPERIÊNCIA Nº	TEMPERATURA DE HIDRÓLISE (°C)	TEMPO DE PRECIPITAÇÃO (h)	PRECIPITADO	
			R_2O_3 (%)	% $\text{CeO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$
1	86 ± 1	5,0	55,5	85
2	88 ± 1	4,5	51,0	95
3	90 ± 1	4,0	50,5	95
4	92 ± 1	3,7	52,5	91
5	95 ± 1	3,0	54,0	87
SOLUÇÃO ORIGINAL				48

Pode-se observar pela Tabela 3 que as melhores condições para a remoção do cério estão no entorno de 88-90°C e 4,0-4,5 horas para a hidrólise da uréia, mantidos os demais parâmetros constantes.

Nestas condições são removidos da solução 50-51% dos óxidos totais, dos quais 95% são CeO₂, totalizando pois uma separação de 47,5 a 48,5% de CeO₂ nos cloretos de TR, ou seja, consegue-se eliminar todo o cério.

Experiências de hidrólise em temperaturas superiores a 90°C mostraram que a remoção do cério é completa, mas a coprecipitação de outras terras cresce com a temperatura. O mesmo foi verificado quando a hidrólise era feita em temperaturas inferiores a 88°C, mas aumentando o tempo de precipitação além de 4,5 horas.

III.5.2.2. Efeito da concentração dos cloretos de TR.

Para o estudo da concentração da solução de "cloretos de TR" na precipitação dos hidróxidos de Ce-IV, fizeram-se experiências variando a concentração no intervalo de 35 a 150 g/l em R₂O₃, nas seguintes condições:

- Volume da solução de cloretos de TR: 500 ml.
- pH inicial: 2,0.
- Temperatura de precipitação: 90 ± 1°C.
- Relação uréia/R₂O₃ (massa/massa) : 3.
- Água oxigenada 15%: 200 ml.
- Tempo de hidrólise: 4 h.

Os resultados das experiências estão na Tabela 4.

TABELA 4

PRECIPITAÇÃO SELETIVA DO CÉRIO NO SISTEMA TR-URÉIA-H₂O₂.
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DAS TR.

EXPERIÊNCIA Nº	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TERRAS RARAS (g/l) R ₂ O ₃	PRECIPITADO	
		R ₂ O ₃ (%)	% CeO ₂ /R ₂ O ₃
1	150	-	-
2	100	53,5	90
3	70	50,0	95
4	50	50,0	95
5	35	49,5	97
SOLUÇÃO ORIG INAL			48

Pelos resultados da Tabela 4 verifica-se que para as soluções de cloreto de TR mais diluídas (35-70 g/l em R₂O₃) consegue-se remover facilmente todo o cério, com pureza ao redor de 95-97%. Trabalhando com soluções concentradas (150 g/l) verificou-se que a precipitação é difícil, sendo mesmo, quase impossível de realizá-la, em virtude da formação de solução muito viscosa na presença de uréia, não permitindo a precipitação seletiva dos hidróxidos de Ce-IV.

III.5.2.3. Relação uréia/R₂O₃ na precipitação do Ce.

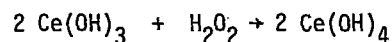
Para verificar a quantidade de uréia necessária para precipitar todo o cério da solução fizeram-se experiências variando a relação uréia/R₂O₃ nas seguintes razões: 1; 1,5; 2,0 e 3,0, mantendo-se constantes todos os outros parâmetros.

Observou-se que para precipitar todo o cério da solução de cloreto de TR, uma quantidade de uréia que corresponde à relação: 2 g uréia: 1 g R_2O_3 , já é suficiente. Experiências feitas usando relações uréia/ R_2O_3 menores que 2 mostraram ser insuficientes para remover quantitativamente o cério, mantidos os demais parâmetros.

Para as experiências das Tabelas 3 e 4 foi usada uma relação (uréia/ R_2O_3) = 3, por tentativa, pois naquela altura do desenvolvimento do trabalho não havia sido estudada ainda a influência da relação uréia/ R_2O_3 na precipitação das TR. Relações acima de 3 tendem a precipitar mais rapidamente o cério, mas por outro lado, é maior a coprecipitação das outras TR. Concluindo, a relação uréia/ R_2O_3 ótima está entre 2 e 3, para a precipitação do cério nas condições experimentais indicadas anteriormente.

III.5.2.4. Estudo da relação H_2O_2/Ce .

Para o estudo da quantidade de água oxigenada necessária para a precipitação dos hidróxidos de Ce-IV foram feitos os cálculos baseando-se na equação da reação de oxidação do Ce-III a Ce-IV, em meio alcalino⁽⁹³⁾:



Assim, para a oxidação estequiométrica de um grama de Ce-III são necessários 0,12 gramas de H_2O_2 .

Nas experiências realizadas foram gastos, em média, 200 ml de H_2O_2 15%, para a oxidação de 7,5 a 25 gramas de CeO_2 . Isso equivale a relações H_2O_2/CeO_2 variando de 0,5 a 1,7. O consumo de água oxigenada requerido nas experiências e o valor calculado foram comparados e verificou-se que na prática o gasto de água oxigenada corresponde até 10 vezes ao valor estequiométrico.

III.5.3. Precipitação homogênea fracionada por hidrólise de uréia. Enriquecimento das TR no filtrado (E_1).

O filtrado (F_1) da precipitação homogênea fracionada (Figura 4), é aquele no qual foi retirado o cêrio, apresentando a seguinte composição média: (Tabela 5).

TABELA 5

COMPOSIÇÃO MÉDIA DO FILTRADO F_1
(APÓS RETIRADA DO CÉRIO)

ELEMENTO	% COMO ÓXIDOS
Ce	isento
Nd	31,0
Pr	8,5
Sm	4,5
La	48,0
Y	2,5
Outras TR(Dy,Gd,Er,.)	5,5

Removido quantitativamente o cêrio, prosseguiu-se o fracionamento do filtrado F_1 por precipitação homogênea pela hidrólise de uréia (Figura 4). O objetivo era conhecer a extensão do fracionamento para as outras TR e estudar as melhores condições de precipitação das TR. Para isso foram programadas experiências para estudar as seguintes variáveis:

1. temperatura de precipitação;
2. tempo de precipitação;
3. relação uréia/ R_2O_3 e
4. efeito da adição parcelada ou global da uréia.

111.5.3.1. Efeito da temperatura de precipitação.

Para o estudo da influência da temperatura da hidrólise da uréia para a precipitação dos hidróxidos das TR, foram feitas experiências a partir do filtrado (F_1), variando a temperatura no intervalo de 90 a 95°C, fixados os seguintes parâmetros:

- Volume da solução (F_1): 500 ml, 35 g/l em R_2O_3 .
- pH inicial: 5,0.
- Relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 4.
- Tempo de hidrólise : 4 horas

Os resultados destas experiências estão na Tabela 6, onde aparecem os 2º e 3º precipitados. Estas frações foram obtidas adicionando-se a uréia ao 1º filtrado isento de cério hidrolisando e separando o precipitado P_2 ; ao filtrado correspondente foi continuada a hidrólise, sem nova adição de uréia, por mais duas horas, obtendo-se o precipitado P_3 .

TABELA 6

EFEITO DA TEMPERATURA DE HIDRÓLISE DA URÉIA
NA PRECIPITAÇÃO DOS LANTANÍDEOS

EXPERIÊNCIA Nº	TEMPERATURA (°C)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL					
		2ª fração (P_2)			3ª fração (P_3)		
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃
1	90 ± 1	43,5	11,0	7,0	33,0	9,0	5,5
2	93 ± 1	42,0	11,0	7,5	33,0	10,0	4,5
3	95 ± 1	41,0	12,0	6,0	36,5	11,0	5,5
Solução Original		31,0	8,5	4,5			

Observa-se pelos resultados da Tabela 6 que a variação de temperatura neste intervalo de temperatura (89 - 96°C) não influi, sensivelmente, no teor de enriquecimento dos lantanídeos (Nd, Pr e Sm).

III.5.3.2. Estudo do tempo de precipitação.

Os resultados de algumas experiências preliminares de fracionamento por precipitação homogênea a partir do filtrado (F_1), isto é, depois de removido o cério, mostraram que foram necessários um total de aproximadamente 10 horas à temperatura de $93 \pm 2^\circ\text{C}$ para a precipitação de todas as frações (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) até a obtenção de um filtrado final (P_5) quase incolor. A precipitação das TR (lantânio) neste último filtrado exigiria um tempo de hidrólise e uma relação uréia/ R_2O_3 muito elevados, e sem nenhuma vantagem.

Com base nestes estudos experimentais fizeram-se experiências para verificar a influência do tempo de precipitação no teor de enriquecimento em Nd, Pr e Sm para cada fração.

As experiências foram realizadas nas seguintes condições:

- Volume do filtrado (F_1) : 500 ml.
- Concentração: 35 g/l em R_2O_3 , pH = 5,0 .
- Temperatura de precipitação : $93 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 4.

O tempo total de hidrólise foi distribuído da seguinte forma: 1 hora para a precipitação de cada uma das seis frações; 2 horas para precipitar cada uma das duas últimas frações, em virtude da precipitação destas últimas serem mais difíceis.

O resultado de uma experiência

padrão realizada nas condições acima descrita se encontra na Tabela 7.

TABELA 7

EFEITO DO TEMPO DE HIDRÓLISE DA URÉIA NA PRECIPITAÇÃO DAS TR

FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL			TEMPO (h)
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	
2	1,3	43,0	13,1	7,6	1
3	1,6	42,5	12,8	6,8	1
4	1,2	38,7	10,9	6,2	1
5	1,2	38,6	10,6	6,0	1
6	1,5	34,4	10,1	5,6	1
7	1,3	33,4	9,4	4,7	1
8	1,2	28,4	9,1	4,0	2
9	0,9	27,3	8,0	3,5	2
10	5,5	19,5	5,4	3,0	-
TOTAL	15,7				10

Analisando-se os resultados da tabela acima observa-se que a massa do precipitado de cada fração é muito pequena e além disso, a diferença entre os teores de enriquecimento em Nd, Pr e Sm, nas frações consecutivas, é bem próxima. Por estas razões, deduziu-se que pode reduzir o número de frações, tendo sido programado a obtenção de 4 precipitados (P₂, P₃, P₄ e P₅) e um filtrado final (F₅), conforme o esquema da Figura 4. O tempo total de precipitação foi mantido em 10 horas e distribuídos da seguinte forma: 2 horas para precipitação de cada uma das frações P₂, P₃ e P₄, e 4 horas para a precipitação da fração P₅.

III.5.3.3. Estudo do efeito relação uréia/ R₂O₃.

Para o estudo da quantidade de uréia requerida na precipitação de todas as frações (P_2 , P_3 , P_4 e P_5), a partir do filtrado (F_1), fizeram-se experiências variando a quantidade de uréia nas seguintes razões uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 2, 3, 4, 5 e 6. Observaram-se por meio destas experiências que, na ausência do cério, é necessária uma quantidade de uréia que corresponde de 4 a 6 vezes a massa de R_2O_3 contida na solução de partida, para a precipitação das TR nas condições escolhidas no item III.5.3.1. Relação uréia/ R_2O_3 menor possibilita a precipitação das TR mas, em tempo muito maiores.

III.5.3.4. Estudo do efeito da adição parcelada ou global da uréia.

Para o estudo do efeito da adição de uréia foram feitas dez experiências paralelas, algumas com adição de toda a uréia no início da precipitação e outras adicionando-se uréia, parceladamente, após a filtração de cada fração.

Estas experiências foram realizadas nas seguintes condições:

- Volume do filtrado (F_1) : 500 ml.
- Concentração: 35 g/l em R_2O_3 , pH = 5,0 (inicial).
- Temperatura de precipitação : $93 \pm 2^\circ C$.
- Relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa) : 5

Os resultados de duas experiências realizadas nestas condições estão na Tabela 8.

A experiência mostrou que para a adição de toda a uréia de uma só vez, no início da experiência, tem a desvantagem da formação de hidróxidos de TR de constituição gelatinosa, em virtude do grande excesso de uréia nas primeiras frações. Entretanto, a adição parcelada de uréia, após a filtração de cada precipitado, conduz à formação de hidróxidos de TR com teor de enriqueci

TABELA 8

PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA FRACIONADA POR HIDRÓLISE DE URÉIA. EFEITO DA ADIÇÃO PARCELADA OU GLOBAL DE URÉIA.

ADIÇÃO TOTAL DE URÉIA NO INÍCIO								ADIÇÃO PARCELADA DE URÉIA									
FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	URÉIA (g)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL			pH	TEMPO (h)	FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	URÉIA (g)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL			pH	TEMPO (h)		
			Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃						Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃				
2 (P ₂)	2,8	85	40,1	10,6	6,8	6,0	2	2 (P ₂)	2,3	35	43,1	11,4	7,1	5,8	2		
3 (P ₃)	2,1	-	37,9	10,0	5,8	5,9	2	3 (P ₃)	3,2	20	40,0	10,7	6,5	5,8	2		
4 (P ₄)	2,4	-	33,7	9,6	5,2	5,8	2	4 (P ₄)	2,6	20	35,4	11,1	4,5	5,9	2		
5 (P ₅)	2,7	-	29,5	8,6	5,0	5,6	4	5 (P ₅)	2,9	10	32,6	9,7	4,3	6,0	4		
6 (F ₅)	5,6	-	21,6	5,7	3,9	5,6	-	6 (F ₅)	4,4	-	19,6	5,5	3,4	6,2	-		
TOTAL	15,6	85						10		15,4	85						10
SOLUÇÃO INICIAL F ₁			31,0	8,5	4,5	5,0					31,0	8,5	4,5	5,0			

mento satisfatório, além de proporcionar melhores condições de precipitação. A prática mostrou também que a elevação do pH após cada hidrólise é mais regular quando se faz a adição parcial da uréia. Assim, concluiu-se que para cada relação uréia/R₂O₃ escolhida, é mais vantajosa a adição parcial de uréia, dividida proporcionalmente de acordo com o número de frações.

A prática mostrou ainda que até o precipitado P₄ a hidrólise da uréia durante 2 horas permite obter facilmente a precipitação, mas para a precipitação seguinte são necessárias 4 ou mais horas, com adição total ou parcial da uréia.

III.5.3.5. Estudo da reprodutibilidade do método.

Estabelecidas as condições de precipitação das TR por hidrólise da uréia, foram programadas e realizadas algumas experiências em escala maior, para verificação da reprodutibilidade do método. Algumas experiências foram feitas em escala de um quilograma de terras raras totais, utilizando-se a mesma técnica de precipitação para o cério e para as demais terras, conforme descritos para as experiências anteriores, mas escolhendo-se a adição parcelada de uréia. Para efeito de comparação a Tabela 9 mostra os resultados de duas experiências usando 0,5 e 15 litros de solução de "Cloro de TR" e efetuadas nas mesmas condições:

- Volume de cloreto de TR: 0,5 e 15 litros.
- Concentração: 70 g/l em R₂O₃ e pH = 2,0.
- Relação uréia/R₂O₃ (massa/massa) para o cério: 2.
- Temperatura de precipitação dos Ce(OH)₄: 90 ± 1°C.
- Tempo de hidrólise para precipitação do Ce: 4 h.
- Relação H₂O₃/CeO₂ (em massa): 1,2.
- Água oxigenada: 15% (em massa).
- Temperatura de precipitação dos TR(OH)₃: 93 ± 1°C.

TABELA 9

PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA FRACIONADA POR HIDRÓLISE DE URÉIA.
REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO PARA DIFERENTES VOLUMES DE SOLUÇÕES DE TRCl_3 .

EXPERIÊNCIA C/0,5 LITROS DE SOLUÇÃO TRCl_3 ; 35 g R_2O_3								EXPERIÊNCIA C/15 LITROS DE SOLUÇÃO TRCl_3 ; 1050 g R_2O_3							
FRAÇÃO Nº	R_2O_3 pptdo. (%)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL				UREIA (g)	pH FINAL	FRAÇÃO Nº	R_2O_3 pptdo. (%)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL				UREIA (kg)	pH FINAL
		Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	CeO_2					Nd_2O_3	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	CeO_2		
1	50,0	-	-	-	95,0	70	5,0	1	50,0	-	-	-	95,0	2,0	5,0
2	7,4	43,2	11,4	7,1	-	35	5,8	2	7,0	42,0	11,0	7,0	-	1,0	5,8
3	7,6	39,6	12,5	6,6	-	20	5,9	3	7,0	39,0	10,0	6,0	-	0,5	5,9
4	7,5	33,7	8,6	5,9	-	10	5,9	4	7,0	33,0	9,0	5,0	-	0,3	5,9
5	6,0	27,4	8,4	4,7	-	10	6,0	5	9,0	27,5	7,5	3,5	-	0,2	5,0
6	21,4	19,6	5,5	3,4	-	-	6,2	6	20,0	16,0	6,5	2,0	-	-	6,2
TOTAL	100,0					145		TOTAL	100,0					4,0	
SOLUÇÃO ORIGINAL		19,6	5,3	3,1	48,0			SOLUÇÃO ORIGINAL		18,6	5,3	3,1	48,0		

- Relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 4.
- Tempo de hidrólise para precipitação das outras TR: 10 h ($P_2=2h$, $P_3=2h$, $P_4=2$ h e $P_5 = 4h$).

Nestas experiências foi mantida uma relação (uréia/ R_2O_3) = 4, tendo sido usado, inicialmente, uma relação (uréia/ R_2O_3) = 2 para a precipitação do cério, isto é, no início foram adicionados 50% do total da uréia empregada; após a remoção do cério foram adicionados os restantes 50%, distribuídos em parcelas decrescentes para precipitar as frações P_2 , P_3 , P_4 e P_5 .

Examinando-se os resultados na Tabela 6, verifica-se que as duas experiências realizadas com diferentes volumes, de 0,5 e 15 litros, conduziram à obtenção de hidróxidos de TR com aproximadamente o mesmo grau de enriquecimento em Ce, Nd, Pr e Sm. Como conclusão pode-se afirmar que, mantidas as condições de precipitação, são obtidos hidróxidos com aproximadamente os mesmos conteúdos em Ce, Nd, Pr e Sm, isto é, o fracionamento é reprodutível para volumes (massas) maiores.

III.5.4. Fator de enriquecimento nas diversas frações obtidas por precipitação com uréia.

Os fatores de enriquecimento foram calculados a partir dos resultados de 5 experiências realizadas nas mesmas condições do item anterior (III.5.3.5.) com volume de 500 ml de cloretos de TR. Os cálculos foram feitos em relação à composição inicial dos concentrados de cloretos de TR.

As composições médias das várias frações em 5 experiências e os seus respectivos fatores de enriquecimento em Nd, Pr, Sm, La e Ce estão na Tabela 10, onde observa-se que a primeira fração é o precipitado de hidróxido de cério-IV com teor médio de 95% em CeO_2 . As demais frações são misturas de hidróxidos de TR enriquecidas em Nd, Pr e Sm, cujos fatores de enriquecimento caem gradativamente com o fracionamento, com exceção para lantânio que apresenta

TABELA 10. COMPOSIÇÃO MÉDIA E OS FATORES DE ENRIQUECIMENTO DAS FRAÇÕES: P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ e F₅.

FRAÇÃO Nº	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL (MÉDIA)					FATOR DE ENRIQUECIMENTO				
	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	La ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ e outras TR	Ce	Nd	Pr	Sm	La e Y e outras TR
1 (P ₁)	95	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
2 (P ₂)	-	43,0	11,0	7,0	35 ± 5	-	2,3	2,1	2,3	1,6
3 (P ₃)	-	39,0	10,5	6,5	40 ± 5	-	2,1	2,1	2,1	1,8
4 (P ₄)	-	33,5	8,5	5,5	45 ± 5	-	1,8	1,6	1,8	2,0
5 (P ₅)	-	27,5	8,0	5,0	55 ± 5	-	1,5	1,5	1,6	2,5
6 (P ₆)	-	18,0	5,5	3,0	70 ± 5	-	1,0	1,0	1,0	3,2
SOLUÇÃO INICIAL	48	18,6	5,3	3,1	22 ± 5					

fatores de enriquecimento crescentes com o fracionamento. A última fração (filtrado F_5) é enriquecida em lantânio, com teor médio de 70% em La_2O_3 .

A composição percentual dos óxidos de (La+ Y e outras TR) nestas frações foi estimada, fazendo-se os cálculos das diferenças, a partir dos resultados conhecidos de cério, neodímio, praseodímio e samário.

Uma das maiores dificuldades encontradas na realização deste trabalho foi exatamente o controle analítico. As determinações dos elementos lantânio, ítrio, gadolínio, por exemplo, só puderam ser feitas por via espectrográfica. Assim, a fração nº6 (F_5) obtida pela hidrólise de uréia apresenta a seguinte composição, analisada por espectrografia de emissão óptica.

TABELA 11

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DO FILTRADO F_5 (ULTIMA FRAÇÃO)
DO FRACIONAMENTO POR HIDRÓLISE DE URÉIA

ELEMENTO	% COMO ÓXIDO
La	≈ 70
Pr	≈ 8
Nd	≈ 15
Sm	≈ 2
Eu	≈ 0,08
Gd	≈ 0,2
Dy	≈ 0,3
Y	≈ 2,0

III.6. PREPARAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE TR PARA AS EXPERIÊNCIAS DE FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA.

Uma vez estabelecidas as condições de precipitação das várias frações e verificada a reprodutibilidade do método, foram preparadas algumas soluções, a partir dos concentrados enriquecidos em Nd, Pr, Sm e La, provenientes do fracionamento por hidrólise de uréia, para servirem como influente nas experiências de troca iônica. Para preparação destas soluções de alimentação para colunas de troca iônica foram feitas experiências de fracionamento pela hidrólise de uréia, seguindo a técnica já descrita e mantendo as mesmas condições das experiências do item III.5.3.5., com volume de 15 litros de solução de cloretos de TR.

Os resultados de uma experiência padrão realizada seguindo a técnica experimental descrita em III.5.3.5. estão na Tabela 12.

TABELA 12

COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS CONCENTRADOS DE TR OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA E DESTINADOS AO FRACIONAMENTO POR TROCA IÔNICA

FRAÇÃO Nº	R ₂ O ₃ (g)	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL				URÉIA (kg)	TEMPERATURA (° C)	pH FINAL
		Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	CeO ₂			
1(P ₁)	490	-	-	-	95,0	2,00	91 ± 1	5,0
2(P ₂)	70	42,0	11,0	6,7	-	1,00	93 ± 2	5,8
3(P ₃)	70	38,8	10,4	6,0	-	0,50	93 ± 2	5,9
4(P ₄)	75	33,2	9,3	5,0	-	0,25	93 ± 2	6,0
5(P ₅)	90	27,5	7,8	4,0	-	0,25	93 ± 2	6,0
6(F ₅)	140	16,5	6,8	2,0	-	-	-	6,2
TOTAL	935					4,00		
SOL.ORIGINAL		18,6	5,3	3,1	48,0			

Os concentrados de TR correspondentes aos precipitados (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) e o filtrado (F_5), todos praticamente sem cério, foram utilizados como solução influente nas experiências de troca iônica. Os precipitados foram dissolvidos com ácido clorídrico e as soluções obtidas foram diluídas para se ter uma concentração final de 10 g/l em TR. O filtrado F_5 , depois de analisado para se conhecer o conteúdo de TR, foi precipitado com hidróxido de amônio a quente, filtrado e lavado com NH_4OH diluído. O precipitado foi dissolvido com ácido clorídrico e a solução diluída para se ter uma concentração final de 10 g/l em TR. Todos os influentes das colunas estavam com pH 3,0 a 5,0.

Experiências feitas usando diretamente o filtrado F_5 ajustado para 10 g/l em TR e pH 3,0 a 5,0 como influente para as colunas de resinas mostraram que a retenção dos lantanídeos era muito baixa. Daí houve a necessidade de precipitação prévia dos hidróxidos e em seguida fazer a dissolução destes com ácido clorídrico como descrito acima.

III.7. FRACIONAMENTO DOS LANTANÍDEOS CONTIDOS NAS FRAÇÕES P_2 , P_3 , P_4 , P_5 e F_5 POR TROCA IÔNICA.

As experiências de separação individual de lantanídeos por troca iônica foram realizadas com base nos trabalhos desenvolvidos por Spedding e colab.^(73, 74), e Brunisholz⁽⁷⁶⁾, utilizando-se o sistema de duas colunas com resina catiônica forte, a primeira parcialmente carregada com a mistura de terras e a segunda parcialmente carregada com íon cisalhador (cobre). Como eluente escolheu-se o sal de amônio do ácido EDTA, cujas condições (pH, concentrações e presença de ácido acético como tampão) foram estudadas por nós procurando uma otimização.

Para a separação das TR individuais foram realizadas 25 experiências de separação por troca iônica, partindo-se dos concentrados obtidos por precipitação homogênea. Foram mantidos constantes os seguintes parâmetros: concentração da solução de carga: 10g

$R_2O_3/1$ e pH 3,0 a 5,0. Inicialmente foram estudadas as condições de eluição a temperatura ambiente; em seguida foi realizada uma série de experiências para o fracionamento dos concentrados enriquecidos em Nd, Pr, Sm e La (Tabela 12) proveniente da precipitação com uréia; finalmente, foi feito o refractionamento das TR individuais, ainda por técnica de troca iônica. Todas as eluições foram feitas com velocidade constante de $0,6 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

III.7.1. Estudo das condições de eluição.

Carregadas as duas colunas como descrito em III.4.2. e não se apresentando nenhum problema na fixação dos lanthanídeos e do cobre nas colunas I e II, respectivamente, passou-se a estudar sistematicamente a eluição. Essa preocupação se justificava, pois em experiências prévias notamos a ocorrência de intensa precipitação nas colunas.

Na determinação das condições ótimas de eluição para separação das TR individuais fizeram-se os estudos das seguintes variáveis:

1. Eluição com solução de EDTA-NH_4 não tamponado;
2. eluição com solução de EDTA-NH_4 tamp_onada com ácido acético;
3. concentração do ácido acético no eluente;
4. concentração do EDTA no eluente;
5. pH do eluente EDTA-NH_4 ,

mantendo-se constantes os parâmetros: concentração da solução carga: 10 g/l em R_2O_3 , pH 3,0 a 5,0 e velocidade de eluição: $0,6 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (vazão: 12 ml/mín).⁽⁷⁴⁾

III.7.1.1. Eluição com solução de EDTA-NH_4 não tamponado.

Para o estudo das condições

de eluição no fracionamento de TR foi feita uma experiência preliminar utilizando-se o eluente EDTA-NH₄ sem tampão. Nesta experiência usou-se como solução influente a 2^a fração (P₂) obtida por precipitação homogênea.

Para isso, carregaram-se aproximadamente 3/4 partes da primeira coluna com íons de TR³⁺ (60 g R₂O₃) e a segunda coluna foi carregada com 120 g de Cu²⁺. Eluiu-se com uma solução de EDTA-NH₄ com concentração de 20 g/l, pH = 8,5 e com velocidade de eluição de 0,6 ml.cm⁻².min⁻¹. A medida que a solução de EDTA-NH₄ ia se difundindo na resina carregada com íons de TR, observou-se a formação de precipitados brancos, que causou uma redução na velocidade de eluição, chegando a reduzir para 0,1 ml.cm⁻².min⁻¹. Os precipitados formados eram muito densos e pouco solúveis no próprio eluente. Para a dissolução destes precipitados na própria coluna foram gastos cerca de 40 litros de eluente o que corresponde cerca de 5 vezes ao volume da solução carga. Os eluídos foram recolhidos em frações de 1000 ml, aparecendo intensamente cobre até 15 litros; as outras frações, contendo as TR, eram ainda levemente azuladas, contaminadas com cobre.

As frações contendo TR e EDTA num total de 60 e volume de 500 ml cada uma, eram muito diluídos em TR (cerca de 2 g/l em R₂O₃) e foram tratadas para a separação do EDTA, e as TR recuperadas com ácido oxálico, os óxidos dissolvidos com HCl e analisadas. A análise revelou que o fracionamento conseguido era insuficiente. Isso foi devido a precipitação do ácido EDTA livre ou a precipitação de sais de cobre e TR com EDTA dentro da coluna, requerendo excessivo volume de eluente para dissolver os precipitados. As primeiras frações do eluído tinham pH=6,0 e com o decorrer da eluição o pH foi caindo gradativamente até atingir um valor próximo a 2,5, onde ocorre a precipitação (7^a fração, volume de eluído = 7 litros). A partir da 8^a fração o pH vai subindo e ao terminar a eluição do cobre o pH já é 4,0. As frações contendo as TR tem o pH crescente e ao terminar a eluição o pH é 8.

III.7.1.2. Eluição com solução de EDTA-NH₄ tamponado com ácido acético.

Com o objetivo de evitar o problema da precipitação nas colunas e manter o pH constante durante a eluição, efetuou-se uma experiência baseada no trabalho de Brunisholz⁽⁷⁶⁾, usando-se eluente EDTA-NH₄ tamponado com ácido acético. As condições da experiência foram:

- Eluente: 20 g EDTA/l, pH = 8,5 e 0,2 molar em CH₃COOH.
- Velocidade de eluição: 0,6ml.cm⁻².min⁻¹.
- Coluna I (forma NH₄⁺): carga =60g R₂O₃.
- Coluna II (forma NH₄⁺): carga =120g Cu²⁺.

Observou-se durante esta experiência que não houve formação de precipitado nas colunas e o pH dos eluídos se manteve constante em torno de 4,7. Todo o cobre foi eluído em 5 frações de um litro cada. Os eluídos de TR foram recolhidos em 11 frações, sendo a primeira de coloração azulada, contendo ainda, tons de cobre-II; a segunda quase incolor, enriquecida em samário; seguidas de frações de cor violeta (neodímio), frações de cor verde (praseodímio) e as frações finais incolores (lantânio).

Os resultados desta experiência estão na Tabela 13, onde se pode observar que o uso de eluente tamponado, além de resolver o problema da precipitação na coluna, conduz à obtenção de frações de concentrados de TR com concentrações maiores que a solução de carga. O enriquecimento foi satisfatório em neodímio, praseodímio e samário. As últimas frações, incolores, contêm TR de peso atômico médio 138,4, valor este bem próximo do lantânio (138,9). A partir deste valor pode-se estimar a composição destas frações como tendo teor acima de 95% em lantânio. As frações de 8 a 11 (Tabela 13) contêm aproximadamente 7% do total de lantânio contido nas TR originais, com as quais foi iniciado o fracionamento por hidrólise da uréia. Nas frações 9,10 e 11 o teor de lantânio passou de aproximadamente 30% à 95%.

Calculou-se também a perda no processo de troca iônica fazendo-se o balanço material dos óxidos de TR. Verificou-se que a perda nesta experiência foi de cerca de 5%.

TABELA 13

SEPARAÇÃO DE TR INDIVIDUAIS POR MEIO DE RESINA TROCADORA DE IONS.
EFEITO DO ELUENTE TAMPONADO: EDTA-NH₄ 20 g/l, H₃COOH 0,2 M, pH = 8,5.

E L U I D O			OXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PERCENTUAL			PESO ATÔMICO
fração nº	ml	pH	g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	
1	500	4,8	4,68	2,34	0,9	-	-	
2	500	4,8	11,18	5,59	54,0	7,0	-	
3	500	4,7	11,86	5,93	7,5	55,0	-	
4	500	4,7	13,90	6,95	0,2	98,0	-	
5	500	4,7	14,36	7,18	-	96,8	0,3	
6	300	4,7	12,97	3,89	-	85,6	16,0	
7	500	4,7	14,14	7,07	-	14,3	84,8	
8	500	4,7	10,90	5,45	-	0,5	7,4	
9	500	6,0	11,90	5,95	-	-	0,2	138,4
10	500	7,0	10,80	5,40	-	-	0,2	138,4
11	1000	7,5	1,90	1,90	-	-	-	138,4
TOTAL	5800			57,65				
Solução carga (2 ^a fração, P ₂ , Fig.4) - não detectado					6,7	42,0	11,1	ca. 30%

III.7.1.3. Efeito da concentração do ácido acético no eluente.

No estudo da influência da concentração do ácido acético no eluente para a separação das TR fizeram-se experiências variando-se a concentração no intervalo de 0,1 a 0,2 moles de ácido acético por litro de eluente (EDTA-NH₄) e mantendo constante os outros parâmetros (concentração, pH, velocidade de eluição).

Nas experiências realizadas com eluente contendo 0,1M em ácido acético houve formação de pequenas quantidades de precipitado durante a eluição. Este precipitado foi dissolvido com relativa facilidade ao continuar a eluição. Entretanto, nas eluições feitas com solução de EDTA-NH₄ contendo 0,2 M em ácido acético não houve formação de precipitados na coluna. Trabalhando com o eluente tamponado com 0,15 M em ácido acético obteve-se o mesmo bom resultado como em 0,2 M, logo, por uma questão de economia de processo daqui para diante todas as experiências de fracionamento usaram EDTA-NH₄ tamponado com 0,15 M em ácido acético.

III.7.1.4. Efeito da concentração de EDTA no eluente.

Para o estudo do efeito da concentração do EDTA no eluente fizeram-se experiências variando-se a concentração do EDTA no intervalo de 10 a 20 g/l, mantendo os outros parâmetros constantes (pH, conc. de CH₃COOH, velocidade de eluição).

Na experiência realizada com concentração de EDTA 10 g/l verificou-se que os eluídos eram muito diluídos, com concentração de TR duas vezes menor que a solução de carga. Todavia, as eluições feitas com eluente de concentração acima de 15 g/l conduziram à obtenção de eluídos com concentração de TR superiores às do influente. A prática mostrou que os eluentes nas concentrações de 15 e 20 g/l dão os mesmos resultados. As experiências daqui para diante foram feitas com o eluente de 15 g/l.

III.7.1.5. Efeito do pH do eluente.

O estudo do pH do eluente na separação das TR foi realizado com base nos trabalhos de Powell⁽⁷⁴⁾ e Loriers e Lenoir⁽⁷⁵⁾, variando-se o pH do eluente no intervalo de 6,0 a 9,5 e mantendo-se constante os outros parâmetros:

- Eluente: EDTA-NH₄ 15 g/l tamponado com ácido acético 0,15 M.
- Concentração do influente: 10 g/l em R₂O₃.
- Velocidade do efluente e do eluente : 0,6ml . cm⁻² . min⁻¹.

Para isso, fez-se, inicialmente, uma experiência utilizando-se o eluente com pH = 6,0. Nesta experiência observou-se uma certa dificuldade na eluição do cobre, tendo-se como consequência quase todas as frações de TR acompanhadas de cobre; além disso os eluídos tinham baixa concentração de TR, cerca de duas vezes menor que na solução de carga. Em seguida, fez-se uma experiência com o eluente a pH = 6,5, verificando-se que não houve problema na eluição; entretanto, a concentração de TR no eluído era cerca de 1,5 vezes menor que na solução de carga.

Outras experiências foram realizadas com o eluente nos pH: 7,5 - 8,5 - 8,7 - 9,0 e 9,5.

Nas experiências realizadas com pH acima de 8,7 verificou-se que houve formação de precipitado azul escuro na segunda coluna, provavelmente, de hidróxidos de TR e cobre, causando uma redução na velocidade de eluição e tendo-se como consequência todas as frações de TR acompanhadas de cobre. Eluente a pH 9,0 e 9,5 praticamente impossibilita a eluição, pelo volume de precipitado que se forma na segunda coluna e nas duas colunas, respectivamente.

As experiências efetuadas com

eluente de pH próximo a 8,5 foram as que melhores condições de eluição apresentaram, obtendo-se eluidos de TR com concentração satisfatória, cerca de 10 g/l em R_2O_3 , valor este que corresponde à concentração da solução de carga.

A Tabela 14 indica os volumes do eluente gasto para eluir o cobre e as TR, em função do pH.

TABELA 14

VOLUMES DE EDTA PARA ELUIR O Cu E AS TR, EM FUNÇÃO DO pH DO ELUENTE
TERRAS RARAS: 50 g R_2O_3
COBRE: 50 g Cu^{2+}

EXPERIÊNCIA	ELUENTE				OBSERVAÇÕES
	pH	VOLUME TOTAL (l)	PARA ELUIR Cu (l)	PARA ELUIR TR (l)	
1	6,0	20	10	10	Cu em todas frações
2	6,5	16	8	8	1 ^{as} frações de TR com algum Cu.
3	7,5	14	7	7	Bem sucedida.
4	8,5	10	5	5	Bem sucedida.
5	8,7	10	5	5	1 ^{as} frações de TR com algum Cu.
6	9,0	interrompida	-	-	Precipitação na Coluna-II.
7	9,5	"	-	-	Precipitação nas colunas-I e II.

III.7.2. Aplicação da técnica de troca iônica no fracionamento dos concentrados de TR obtidos por precipitação homogênea.

Uma vez estudadas as condições de eluição, fizeram-se experiências de separação das TR individuais, aplicando-se a técnica de troca iônica já descrita nas experiências anteriores, utilizando-se como solução carga as frações obtidas por precipitação homogênea com uréia. Estas frações (Figura 4), numeradas de 2 a 6, são os precipitados (P_2 , P_3 , P_4 e P_5) e o filtrado final (F_5), respectivamente, já isentos de cério, cujas composições se acham na Tabela 12.

Estas experiências foram realizadas nas seguintes condições:

- Eluente: EDTA-NH₄ 15 g/l, 0,15 molar em CH₃COOH e pH = 8,5;
- Carga de TR na coluna-I: 70 g em R₂O₃;
- Carga de Cu na coluna-II: 70 g de Cu²⁺;
- Velocidade de eluição: 0,6 ml.cm⁻².min⁻¹.

Os resultados das experiências realizadas nestas condições estão nas Tabelas 15 e 16, e na Figura 5. A Tabela 15 mostra os resultados dos fracionamentos por troca iônica efetuados a partir da solução proveniente da dissolução dos precipitados P_2 e P_3 ; a Tabela 16 mostra os resultados de fracionamento feito a partir das dissoluções dos precipitados P_4 e P_5 . A Figura 5 representa um fracionamento padrão por troca iônica, nas condições deste trabalho, para o filtrado F_5 .

Pode-se observar que nestas experiências de fracionamento por troca iônica obtiveram-se algumas frações com teor em neodímio > 95%, outras frações enriquecidas em praseodímio e samário, as últimas frações com teor em lantânio > 95%. A composição do lantânio nas últimas frações eluídas foi estimado a partir do peso atômico médio determinado complexometricamente.

A Figura 5, mostra as curvas de eluição no

TABELA 15

FRACIONAMENTO DOS CONCENTRADOS P₂ E P₃ POR MEIO DE RESINA TROCADORA DE ÍONS.
 ELUENTE EDTA-NH₄ 15 g/l TAMPONADO COM CH₃COOH : 0,15 M, pH = 8,5 e Cu²⁺ COMO ÍON RETENTOR.

FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₂							FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₃						
FRAÇÃO Nº	ÓXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PERCENTUAL				FRAÇÃO Nº	ÓXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PERCENTUAL			
	g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃
1	3,64	3,64	1,0	-	-		1	3,42	3,42	2,5	-	-	
2	11,20	5,60	54,2	7,8	-		2	11,82	5,91	41,9	5,8	-	
3	13,80	6,90	7,3	58,0	-		3	12,28	6,14	14,4	78,4	-	
4	13,90	6,95	0,9	98,0	-		4	12,70	6,85	-	97,4	0,9	
5	12,36	6,18	-	97,0	0,2		5	13,80	6,90	-	83,2	16,4	
6	13,78	6,89	-	85,0	12,6		6	12,40	6,20	-	25,1	58,1	
7	12,14	6,07	-	13,0	84,1		7	12,80	6,40	-	1,8	4,6	≈ 90
8	12,90	6,45	-	0,2	7,2	≈ 90	8	13,00	6,50	-	0,4	0,3	> 95
9	12,80	6,40	-	-	0,1	> 95	9	12,26	6,13	-	0,2	0,1	> 95
10	10,40	5,20	-	-	-	> 95	10	11,90	5,95	-	-	-	> 95
11	3,90	3,90	-	-	-	> 95	11	3,10	3,10	-	-	-	> 95
TOTAL		64,20					TOTAL		63,50				
SOLUÇÃO INFLUENTE			6,7	42,0	11,0	ca.30%	SOLUÇÃO INFLUENTE			6,0	38,8	10,4	ca.35%

- não detectado

TABELA 16

FRACIONAMENTO DOS CONCENTRADOS P₄ E P₅ POR MEIO DE RESINA TROCADORA DE IONS.
 ELUENTE EDTA-NH₄, 15 g/l TAMPONADO COM CH₃COOH: 0,15 M, pH = 8,5 e Cu²⁺ COMO ION RETENTOR.

FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₄							FRACIONAMENTO DO CONCENTRADO P ₅						
FRAÇÃO Nº	ÓXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PERCENTUAL				FRAÇÃO Nº	ÓXIDOS TOTAIS		COMPOSIÇÃO PERCENTUAL			
	g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃		g/l	g	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃
1	2,90	2,90	7,6	-	-		1	3,20	3,20	7,1	0,7	-	
2	6,26	3,13	39,7	30,8	-		2	11,96	5,98	34,9	16,8	-	
3	12,30	6,15	4,0	96,0	-		3	12,60	6,30	22,1	62,0	-	
4	16,66	8,33	2,2	92,7	3,0		4	13,60	6,80	2,5	95,5	1,1	
5	14,04	7,02	-	59,5	40,3		5	12,94	6,47	0,1	72,2	26,3	
6	13,88	6,97	-	12,0	67,3		6	13,12	6,56	-	37,2	64,4	
7	14,12	7,12	-	1,0	32,0		7	12,44	6,22	-	13,4	27,8	
8	13,80	6,90	-	0,2	2,2	≈ 90	8	12,30	6,15	-	1,1	5,1	≈ 90
9	14,66	7,33	-	-	-	> 95	9	11,14	5,57	-	0,2	0,2	> 95
10	11,16	5,58	-	-	-	> 95	10	10,68	5,34	-	-	-	> 95
11	2,25	2,25	-	-	-	> 95	11	5,01	5,01	-	-	-	> 95
TOTAL		63,70					TOTAL	63,60					
SOLUÇÃO INFLUENTE			5,0	33,3	9,3	ca.40%	SOLUÇÃO INFLUENTE			4,0	27,5	7,8	ca.45%

- não detectado

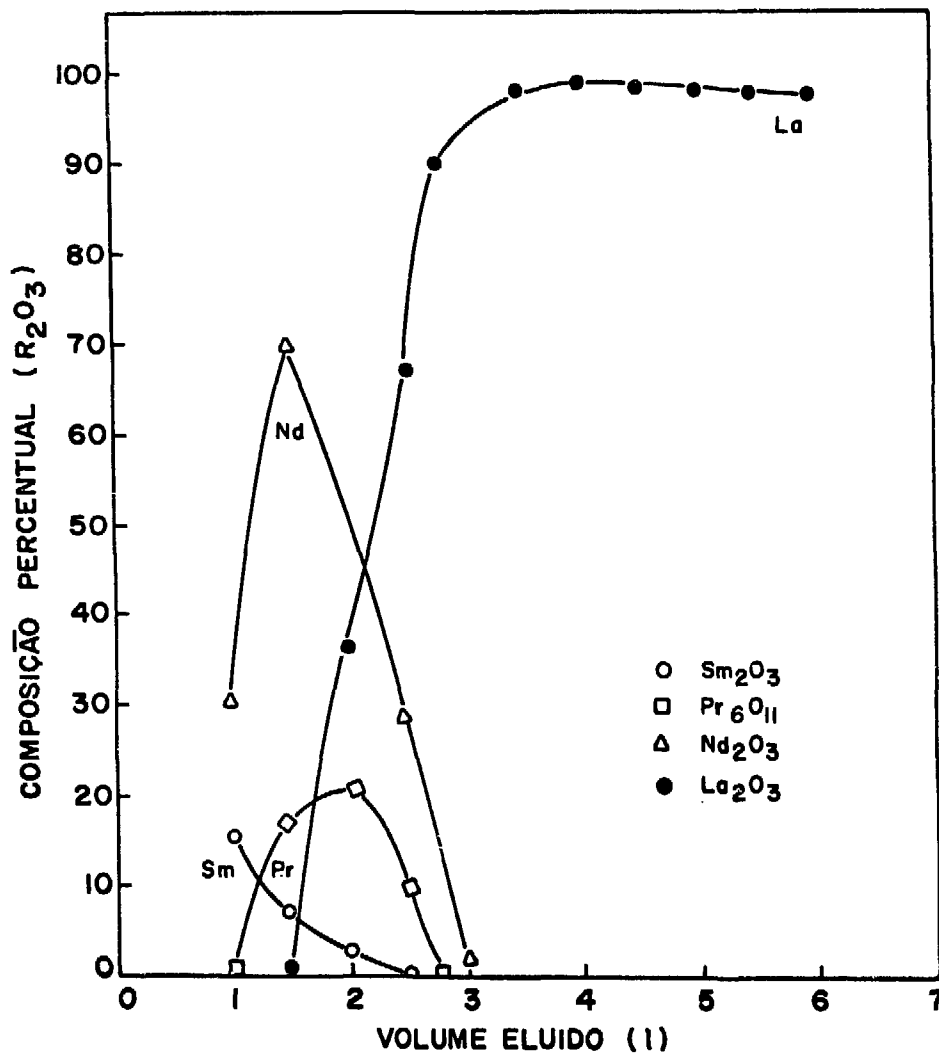


FIGURA 5. Fracionamento do filtrado (F₅) obtido por precipitação homogênea fracionada. Eluente EDTA-NH₄ 15 g/l, tamponado com CH₃COOH 0,15 M, pH = 8,5 e Cu²⁺ como íon retentor. Composição do influente: 16,3% em Nd₂O₃, 5,3% em Pr₆O₁₁, 3,1% em Sm₂O₃ e 70% em La₂O₃.

fracionamento do filtrado final (F_5) obtida pela precipitação com urêia, onde se pode observar que as últimas frações são altamente enriquecidas em lantânio. A curva de eluição para o lantânio na Figura 5 foi construída calculando-se o lantânio pela diferença.

A Tabela 17 mostra a análise espectrográfica semiquantitativa destas frações enriquecidas em lantânio.

TABELA 17

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMIQUANTITATIVA DAS FRAÇÕES OBTIDAS PELA TÉCNICA DE TROCA IÔNICA USANDO O FILTRADO F_5 COMO INFLUENTE. ELUENTE: EDTA-NH₄ 15g/l, TAMPONADO COM CH₃COOH 0,15M, pH=8,5 e Cu²⁺ ION RETENTOR.

Fr	La*	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Y
4	≈ 50	≈ 23	≈ 26	≈ 0,5	≈ 0,08	≈ 0,2	≈ 0,6	≈ 0,4
5	≈ 98	≈ 0,6	≈ 0,6	≈ 0,1	≈ 0,02	≈ 0,03	< 0,2	< 0,3
6	≈ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≈ 0,02	≈ 0,02	< 0,2	< 0,3
7	≈ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≈ 0,02	≈ 0,02	< 0,2	< 0,3
8	≈ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≈ 0,02	≈ 0,02	< 0,2	< 0,3
9	≈ 99	< 0,3	< 0,3	< 0,1	≈ 0,02	≈ 0,02	< 0,2	< 0,3
Solução Carga	≈ 70	≈ 8	≈ 15	≈ 2	≈ 0,08	≈ 0,2	≈ 0,3	≈ 2,0

* O lantânio foi determinado por diferença.

III.7.3. Aplicação da técnica de troca iônica na separação das TR. Refracionamento dos concentrados de Nd, Pr e Sm.

Fez-se a combinação de várias destas fra

ções obtidas nas experiências descritas no item anterior, obtendo-se os concentrados enriquecidos em neodímio, praseodímio e samário. Estes concentrados foram submetidos a novo fracionamento nas colunas e usando as mesmas condições de eluição, já descritas em III.7.2.

Os resultados de algumas destas experiências estão representadas nas Figuras 6, 7 e 8. Observaram-se que nestas experiências foram obtidos neodímio e praseodímio com alta pureza (99%) e samário com 90%. No refracionamento do concentrado de samário notou-se uma certa dificuldade na repurificação daquele elemento, em virtude das constantes de estabilidade dos complexos de EDTA com as TR adjacentes ao samário terem valores bem próximos.

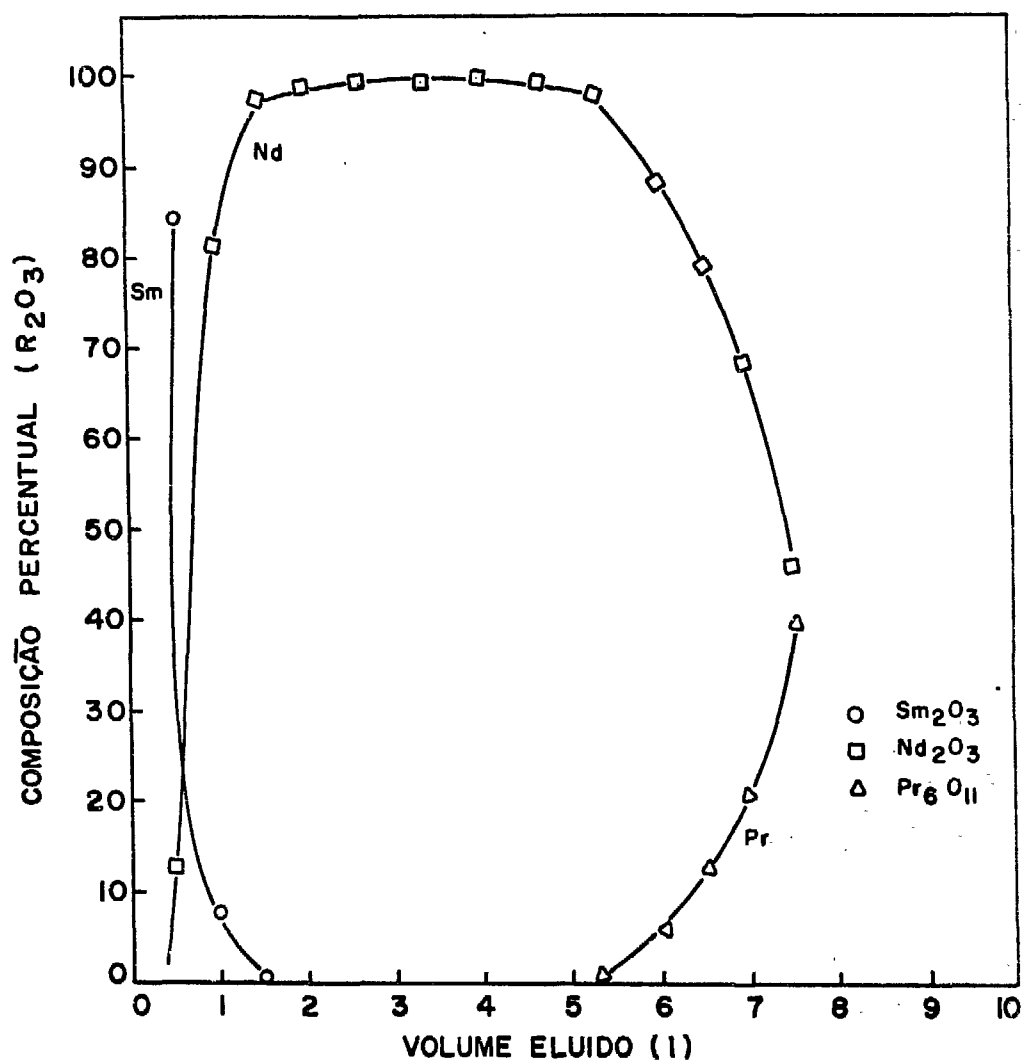


FIGURA 6. Refracionamento do concentrado de neodímio proveniente da combinação de várias frações obtidas por troca iônica. Com posição do influente: 79,1% em Nd₂O₃, 1,4% em Pr₆O₁₁ e 6,5% em Sm₂O₃.

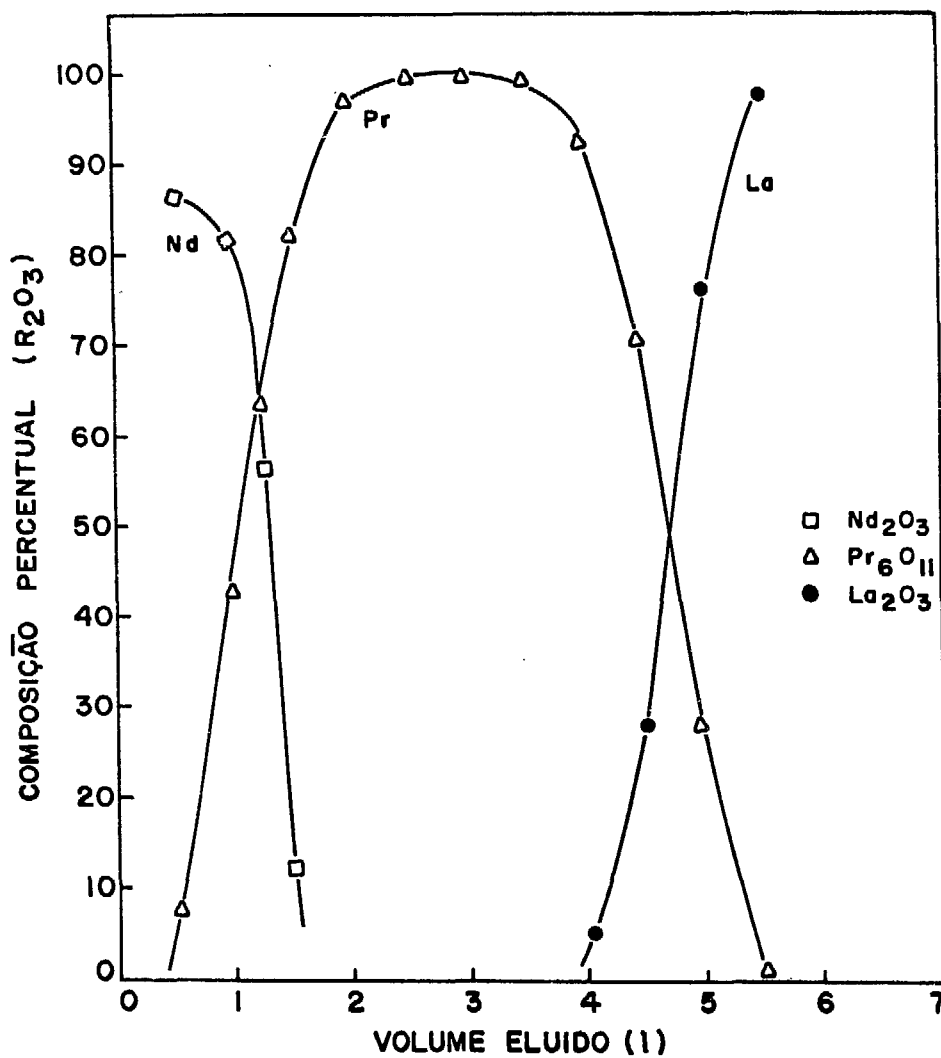


FIGURA 7. Refracionamento do concentrado de praseodímio proveniente da combinação de várias frações obtidas por troca iônica. Composição: 26,3% em Nd_2O_3 , 60,1% em Pr_6O_{11} e 0,3% em Sm_2O_3 .

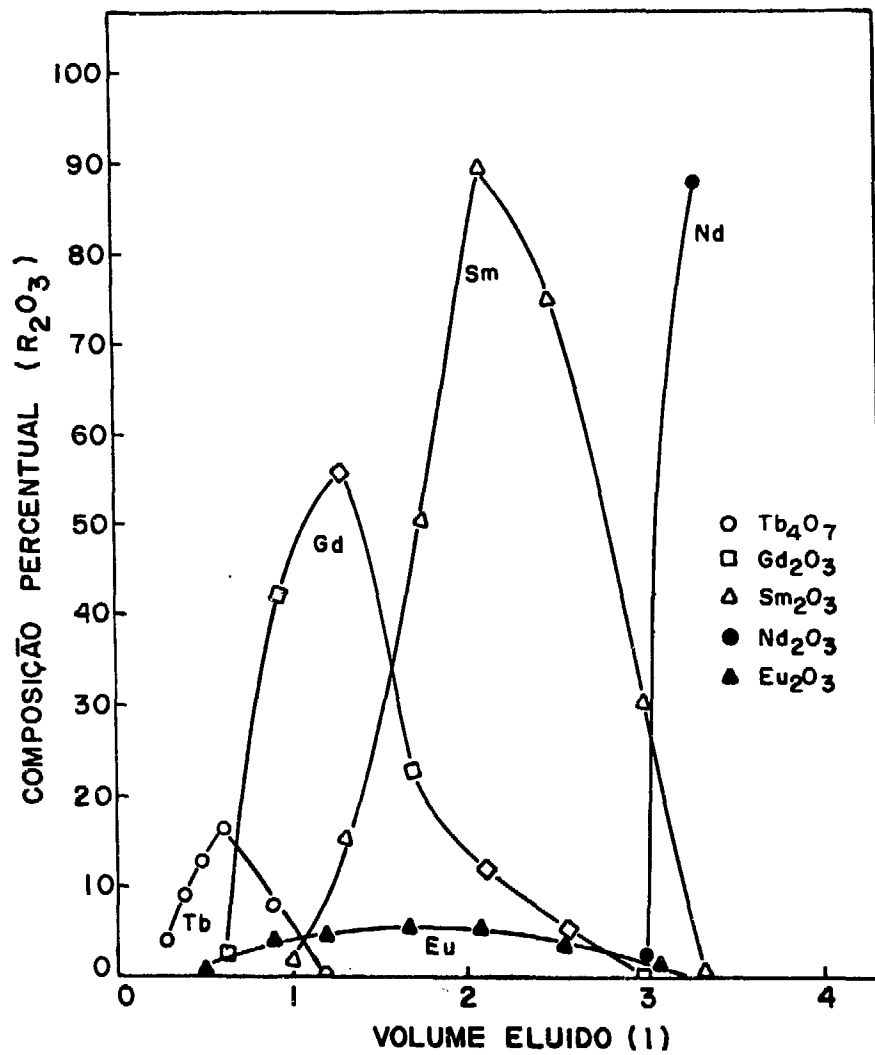


FIGURA 8. Refracionamento do concentrado de samário proveniente da combinação de várias frações obtidas por troca iônica. Com posição do influente: 14,3% em Nd_2O_3 , 3,3% em Pr_6O_{11} e 30,0% em Sm_2O_3 .

IV. CONCLUSÕES

A existência de uma indústria de obtenção de terras raras em funcionamento no país, exportando praticamente toda sua produção na forma de "cloretos de terras raras", foi levada em consideração para a realização deste trabalho. A maior ênfase nesta pesquisa foi dada no sentido de se conseguir frações enriquecidas dos elementos mais abundantes na monazita brasileira, isto é, cério, neodímio, praseodímio, samário, lantânio e ítrio. Este objetivo principal foi conseguido por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada e de cromatografia de troca iônica, usando-se os cloretos de terras raras diretamente como fornecidos pela Administração da Produção da Monazita (São Paulo).

A programação experimental foi seguida, com êxito, nas suas três etapas:

1. precipitação seletiva do cério por hidrólise de uréia na presença de água oxigenada;
 2. enriquecimento conjunto das terras raras (Nd, Pr, Sm, La) por hidrólise controlada da uréia;
 3. separação individual das terras raras por cromatografia de troca iônica.
- 0 enriquecimento prévio das terras raras em grupos, pelo fra

cionamento por meio da hidrólise da uréia aqui descrito, permitiu o uso direto dos cloretos de terras raras sem passar por operações de precipitação-dissolução (como a técnica mais frequentemente explorada de precipitação dos hidróxidos, secagem ao ar para oxidação do cério e redissolução seletiva das demais terras raras) e possibilitando ainda a exploração da diferença de basicidade das várias terras raras para obtenção de concentrados ricos em diversos lantanídeos. Embora alguns poucos trabalhos fossem publicados fazendo uso da precipitação homogênea fracionada das terras raras por hidrólise da uréia, apenas alguns miligramas eram usados e mesmo assim para poucos lantanídeos na mesma mistura sintética. Nenhum trabalho envolvendo todas as terras raras em mistura foi publicado para aplicação tecnológica da precipitação homogênea com uréia. Esta possibilidade existe e ficou demonstrada neste trabalho.

Por outro lado, um enorme número de trabalhos foi publicado sobre a separação individual de terras raras por cromatografia de troca iônica, inclusive em escala industrial.⁽²⁵⁾ Ficou demonstrado neste trabalho que a associação das duas técnicas, precipitação homogênea com uréia e troca iônica, pode conduzir a bons resultados para a obtenção de terras raras individuais de pureza acima de 95%. Ficou também demonstrada a vantagem da precipitação com uréia na obtenção de produtos de fácil filtração, com o uso de equipamento simples, a técnica permitindo um controle de operação muito simples por meio do controle de temperatura. Em contrapartida, tem a restrição de promover apenas um enriquecimento conjunto de certas terras raras em grupos. Por outro lado, a troca iônica tem a vantagem de permitir a obtenção de lantanídeos individuais de alta pureza, com baixo consumo de mão-de-obra, embora presente a desvantagem de ser um processo lento.

O primeiro elemento separado foi o cério, com relativa facilidade, por precipitação pela hidrólise da uréia na presença de água oxigenada. A precipitação se mostrou muito eficiente, com retirada total do cério, os filtrados se mostrando completamente isentos de Ce quando analisados através dos espectros eletrônicos na região ultra violeta. A retirada total do cério foi possível com um controle da temperatura da hidrólise da uréia, mostrando as experiências que as

melhores condições são 88-90°C durante 4,0 a 4,5 horas. Temperaturas mais elevadas mostraram que a remoção do cério é completa, mas ocorre coprecipitação das outras terras. A programação experimental mostrou que o melhor intervalo de concentração das terras é 35-70 g R_2O_3/l ; para concentrações menores há o inconveniente de grandes volumes e para concentrações maiores, de 100 a 150 g/l, a precipitação é difícil, as soluções apresentando alta viscosidade na presença da uréia e havendo também coprecipitação das outras terras raras com o cério. Ainda para a remoção completa do cério as relações uréia/ R_2O_3 e H_2O_2/CeO_2 se mostraram muito importantes e foram devidamente estudadas e otimizadas, levando-se em conta vários fatores, inclusive o econômico. Destes resultados concluiu-se que as melhores condições para a precipitação completa do cério são:

- cloretos de terras raras : 35-70 g R_2O_3/l e pH 2,0;
- temperatura de hidrólise : 88-90°C ;
- relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa) : 2;
- relação H_2O_2/CeO_2 (massa/massa) : 0,5 a 1,7 e
- tempo de hidrólise: 4 horas.

Relações uréia/ R_2O_3 maiores que 2 conduzem à coprecipitação de outras terras raras, diminuindo portanto a pureza do cério precipitado. Maior quantidade de água oxigenada é desnecessária, contribuindo para o encerar a operação, uma vez que aquele reagente é caro.

A aplicação industrial da precipitação do cério no sistema uréia- H_2O_2 requer estudos adicionais, principalmente levando em consideração o custo da água oxigenada, mas talvez haja uma compensação, uma vez que o cério é removido diretamente dos cloretos de terras raras numa só operação. Esta deve ser comparada com a precipitação do cério com hidróxido de amônio, filtração, secagem ao ar, redissolução seletiva das terras com ácido clorídrico e nova filtração.

Foi iniciado por nós o estudo de separação do cério usando ozônio em lugar de água oxigenada, tendo as primeiras experiências

evidenciado que esta técnica poderá vir a ser usada. O precipitado de Ce-IV obtido é bem mais denso que aquele obtido com água oxigenada. Por falta de um gerador de ozônio de maior capacidade as experiências foram interrompidas.

Retirado o cério, as outras terras raras foram obtidas por hidrólise da uréia na ausência de água oxigenada, distribuídas em 5 grupos: 4 precipitados e 1 filtrado final. Embora não fosse o nosso objetivo principal comparar a eficiência do fracionamento e do enriquecimento de certas terras em grupos por meio da hidrólise da uréia, com outras técnicas de fracionamento (como hidróxidos com NH_3 , sulfatos duplos, nitratos duplos, cromatos), ficou evidenciado que o fracionamento com uréia permite um enriquecimento satisfatório. Este foi conseguido explorando-se a graduação na basicidade das terras raras e a facilidade do controle da hidrólise da uréia e do pH de precipitação.

A prática permitiu concluir que no fracionamento com uréia não era conveniente um grande número de frações, estas sendo limitadas a 5 precipitados, o primeiro contendo todo o cério, os 4 últimos contendo praticamente todas as terras e o lantânio aparecendo na última fração, que é o filtrado final. Esta distribuição apresentou a vantagem de retirar todo o cério no início do fracionamento, obter 4 frações com enriquecimento variado em Nd, Pr e Sm, e uma fração concentrada em lantânio. Isso facilitou o fracionamento nas colunas de troca iônica dada a conveniência de terem sido retirados os dois elementos de maior presença nas terras raras da monazita: cério e lantânio.

Foi considerado uma redução maior do número de frações, de modo a obter todo o cério na 1ª fração, as demais terras (exceto o La) num 2º precipitado e, finalmente, todo o lantânio no último filtrado. Com isso na separação as colunas de troca iônica receberiam apenas dois tipos de solução: um concentrado de Nd, Pr, Sm e demais terras, e um concentrado de lantânio. Experiências para comprovação deste esquema estão em andamento.

Ficou também demonstrado que no fracionamento com uréia é mais vantajosa a adição parcelada da quantidade total de uréia requere

rida para a separação em grupos, após cada filtração, em vez de adicioná-la toda no início da operação. As vantagens da primeira opção ficaram claras. A programação experimental permitiu concluir que, uma vez removido o cério, as melhores condições de precipitação fracionada das demais terras raras são:

- cloretos de terras raras (filtrado F_1): aprox. 35 g R_2O_3/l , pH=5;
- relação uréia/ R_2O_3 (massa/massa): 4 a 6, adicionada parceladamente;
- temperatura de hidrólise : 90-95°C;
- tempo total de hidrólise: 10 horas, sendo 2+2+2+4 para P_2 , P_3 , P_4 e P_5 , respectivamente.

A separação individual das terras raras foi feita por cromatografia de troca iônica com relativa facilidade, uma vez que foram usados concentrados isentos de cério e com baixo teor de lantânio, os maiores constituintes das terras raras da monazita, graças ao fracionamento por hidrólise da uréia. Foi usada a técnica das duas colunas, escolhendo-se o cobre como ion retentor. Vários pesquisadores tem experimentado e indicado outros elementos retentores, como zinco, cádmio e ferro; uma das razões apontadas para esta escolha é o fato de o complexo Cu-EDTA ser dificilmente rompido para a recuperação do EDTA. Isso é conseguido por precipitação do sulfeto de cobre com H_2S , cuja técnica é desagradável e incomoda. Neste trabalho o problema praticamente não existiu, tendo sido contornado pela precipitação do Cu_2S por hidrólise da tiouréia, com várias vantagens: não há cheiro de sulfidreto, permite obter precipitados densos e de boas características de filtração, tiouréia é um produto comercial de fácil aquisição, e o sulfeto de cobre pode ser reaproveitado sendo dissolvido com HNO_3 concentrado ou ustulado e dissolvido com ácidos para ser reusado como influente na segunda coluna.

Para o fracionamento nas colunas de troca iônica foram resolvidos três problemas importantes relativos à escolha da concentração do EDTA, a presença de ácido acético como tampão e o pH do eluen

te, evitando assim precipitações dentro das colunas, possibilitando uma otimização das frações eluídas quanto aos seus volumes, e contribuindo para a economia do processo ao evitar o uso de eluente de concentração maior do que a necessária e obtendo-se eluídos com concentração razoável de terras. Por se tratar de um processo cromatográfico pode-se afirmar que foram obtidos fracionamentos em condições razoavelmente econômicas, podendo-se carregar um mínimo de 35 g R_2O_3 / l de resina. Estudos para carga das resinas maiores do que as usadas neste trabalho não foram feitos, temendo-se piorar a eficiência da separação cromatográfica. Resumimos abaixo as condições otimizadas para o fracionamento das terras raras nas colunas de resinas, conforme descrito no trabalho:

- influente: cloretos de terras raras: 10 g R_2O_3 /l, pH=4,0;
- eluente: EDTA- NH_4 15 g/l, 0,15 M em ácido acético, pH=8,5;
- velocidade de eluição $0,6 \text{ ml.cm}^{-2}, \text{ min}^{-1}$.

Tentou-se o refracionamento de várias frações obtidas na cromatografia de troca iônica, conseguindo-se terras acima de 99% (Nd, Pr e La), mas para o samário encontrou-se certa dificuldade na repurificação, em virtude de as constantes de estabilidade dos complexos TR-EDTA para os lantanídeos adjacentes terem valores muito próximos. Aliás esta dificuldade já é apontada na literatura⁽⁹⁶⁾, que recomenda uma operação de preconcentração usando ácido cítrico 0,1% para só depois usar o EDTA como eluente no mesmo sistema de duas colunas e cobre como íon cisalhador.

Finalmente, apresentamos algumas observações quanto ao controle analítico. Uma das maiores dificuldades encontradas neste trabalho foi exatamente o controle analítico das terras raras, principalmente para baixas concentrações de lantanídeos em seus concentrados. Enquanto o cério não apresentou nenhuma dificuldade de identificação e determinação por espectrofotometria na região ultravioleta e os elementos Nd, Pr e Sm foram analisados com relativa facilidade por espectrofotometria na região visível, elementos como térbio, ítrio, lantânio e gado

línio apresentaram dificuldades. Para baixas concentrações de Tb, Eu, Gd e Ce foram aplicados métodos espectrofluorimétricos diretamente em suas soluções clorídricas⁽⁹⁸⁾. Em algumas frações Eu foi analisado por polarografia convencional. Lantânio, Ítrio e terras Ítricas foram analisadas por espectrografia de emissão óptica, mas com muita dificuldade, dependendo do tipo de concentração ou fração. Muito esforço deve ser concentrado ainda para resolver o problema da determinação das terras raras em diversas situações, quer em macro ou microconcentração, nos nossos laboratórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KRUMHOLZ, P. and F. GOTDENKER, "The Extraction of Thorium and Uranium from Monazite", Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Genova, 8, 126, 1956.
2. KRUMHOLZ, P. et al. "Brazilian Practice in the Separation of Rare Earths", 2nd. Inter.Conf. , Geneva, 28, 184-195, 1958.
3. VICKERY , R.C., Analytical Chemistry of the Rare Earths, California, Pergamon Press, 1961, 139 p.
4. MOELLER, T., The Chemistry of the Lanthanides, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1963, 117 p.
5. OIWA, I. T., "High Purity Rare Earth Products", Chemical Economy and Eng. Review, Japan, 29-33, June, 1970.
6. MANDLE, R. M. and H. H. MANDLE, "Uses and Applications", Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, 1, 416-500, 1964.
7. ROSKILL, O.W. & Co. The Economics of Thorium, the Rare Earth and Yttrium, Londres, 1968.
8. LIMA, G. R. "Indústria de Terras Raras no Brasil", XXI Reunião

Anuaí SBPC, Porto Alegre, julho de 1969.

9. KRUMHOLZ, P., "Aspecto da Industrialização da Monazita", Boletim da Associação Brasileira de Metais, 5 (17), 545-551, 1949.
10. BRILL, K.J., "Mass Extraction and Separation", Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, 1, 30-33, 1964 .
11. BRILL, K. J. et al., "Composição de Terras Raras na Monazita", Pu blicação IEA, 116, 1965.
12. BEARSE, A.E. et al., "Thorium and Rare Earths from Monazite", Chemical Engineering Progress, 50, 235-239, 1954.
13. GORDON, L. et al., Precipitation from Homogeneous Solutions, New York, John Willey and Sons, Inc., 1959, 187 p.
14. JOHNSON, W.C., et al. "Rare Earths Separation Developed on Manha ttan Project", Chem. Eng. News, 25, 2494, 1947.
15. KORKISH, J., Modern Methods for the Separation of Rarer Metals Ions, Oxford, Pergamon Press, 1969, 620 p.
16. TOPP, N. E., "The Use of Complexing Agents for Rare Earth Separa tion by Ion-Exchange Techniques", Chemistry and Ind., 45, 1320-1323, Ncvember, 1956.
17. SPEDDING, F. H. and H. A. DAANE, The Rare Earths, New York, John Willey and Sons, Inc., 1961, 641 p.
18. FISCHER, W., et al. Naturwissnschaften, 25, 348, 1937.
19. HELFORD, E. et al. "Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Agent for Inorganic Nitrates", J. Inorganic Nuclear Chemistry, 9, 279-289, 1959.
20. BOCHINSKI, J. et al. "Separation of Monazite Rare Earth by Sol-

vent Extraction", Ind. Eng. Chem., 50, 157-160, 1958.

21. ONISH, H. and C.V. BANKS., "Spectrophotometric Determination of Cerium with Thenoyltrifluoroacetone", Anal.Chem., 35, 1887-1891, 1963.
22. WARF, J. C. "Extraction of Cerium Nitrate by Butyl Phosphate", J. Amer. Chem. Soc., 71, 3257-3260, 1949.
23. KIRBY, A. W., "Preparation of Radiochemically Pure Cerium by Solvent Extraction", Analit. Chemistry, 29, 1599-1601, 1957.
24. PEPPARD, D.F., et al., "Comparative Liquid-Liquid Extraction Behavior of Europium-II and Europium-III", J. Inorg. Nuclear Chemistry, 24, 429-439, 1962.
25. LABINE, R.A., "Mass Production of Pure Rare Earths", Chem. Econ. Eng., 66, 104-108, 1959.
26. OIWA, I. T., "High Purity Rare Earths Products", Chem. Econom.Eng. Review, Japan, 28-33, July, 1970.
27. VICKERY, R.C., "The Influence of Basicity Upon the Efficiency of Oxidation", Hydrolysis Procedures for the Separations and Purification of Cerium", Journ.Soc.Chem.Ind., 67, 333-335, August, 1948.
28. SALEH, I. A., "Separation and Purification of Cerium from Egyptian Monazite Sands", Zeit. Anorg. Allg. Chemie, 347, 205-214, 1966.
29. KRUMHOLZ, P., "Separating Cerium from Other Rare Earths", Brit. 862.613, August 25, 1958.
30. SMITH, G. F. et al., Ind. Eng. Chem. Anal. Edition, 12, 268, 1940.
31. BAUER, D. J., "Recovery of Cerium and Lanthanum by Ozonation of

Lanthanides Solutions", U.S. Bur.Mines Rept. Invest.(7123), 1968, 9 p. (Eng.).

32. GOLINSK, M. and W. KORPAK, "Precipitation of Cerium from Rare Earth Nitrate Solutions by Hydrolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide", UCRL-TRANS-10512, 1963.
33. HAGIWARA, Z., "Separation of Cerium from the Rare Earths", Technol. Repts, Tohoku Univ., 17, 77-82, 1953.
34. SELWOOD, P. W., "A Quantitative Study of the Lanthanum-Neodymium Separation", J. Amer. Chem. Soc., 55, 4900, 1933.
35. FOGG, H. C. and L. HESS, "A New Method for the Separation of Yttrium Earths", J. Amer. Chem. Soc., 58, 1751-1753, 1936.
36. VILLARD, H. H., "Separation by Precipitation from Homogeneous Solutions", Anal. Chem., 22, 1372-1374, 1950.
37. GORDON, L. et al., "Fractionation of Lanthanum-Cerium-III and Lanthanum-Praseodymium Mixtures", Anal. Chem., 23, 1811-1812, 1951.
38. QUILL, L. L. and M. L. SALUTSKY, "Separation of Praseodymium from Lanthanum", Anal. Chem., 24, 1453-1455, 1952.
39. JAQUITH, R.H., "The Rare Earth Elements and Their Compounds. Homogeneous Precipitation Studies of the Yttrium Earths", Ph.D. Thesis, Michigan State College, 1955.
40. MURRELL, L., M. L. SALUTSKY and L. L. QUILL, "The Rare Earth Metals and their Compounds. Carbonates of Lanthanum, Neodymium and Samarium", J. Amer. Chem. Soc., 72, 3306-3308, 1950.
41. KLEINBERG, J. et al., "Sulfamic Acid in the Separation of the Rare Earths", Ind. Eng. Chem. Anal. Edition, 11, 368, 1939.

42. HAGIWARA, Z., "Consideration on the Separation of the Rare Earths by Using Hydrolysis of a Buffered Solution", Technol.Repts, Tohoku University, 17, 58-69, 1953.
43. ANDREEVA, Z. F., "Redkosemnye Elementy", Akad. Nauk, USSR, Moscow, 76, 1959.
44. MOELLER, T. and H.E. Kremers, "An Electrometric Study of the Precipitation of Trivalent Hydrous Rare Earth Oxides or Hydroxides", J.Phys.Chem., 48, 395-406, 1944.
45. DOENER, H. A. and W. M. Hoskins, "Co-Precipitation of Radium and Barium Sulfates", J. Am. Chem. Soc., 47, 663-675, 1925.
46. RUSSEL, R.G. and D.W. PEARCE, "Fractionation of the Rare Earth by Zeolite Action", J. Amer. Chem. Soc., 65, 595-600, 1943.
47. TOMPKINS, E. R., et al., "The Separation of Fission-Produced Radioisotopes, Including Individual Rare Earths, by Complexing Elution from Amberlite Resin", J. Amer. Chem. Soc., 69, 2769-2777, 1947.
48. MARINSKY, J.A. et al., "The Chemical Identification of Radioisotopes of Neodymium and of Element 61", Ibid., 69, 2781-2785, 1947.
49. HARRIS, D. H. and E. R. TOMPKINS, "Separation of Several Rare Earths of the Cerium Group", Ibid. 69, 2792-2800, 1947.
50. KETELLE, B. H. and G. E. Boyd, "The Separation of the Yttrium Group Rare Earth", Ibid., 69, 2800-2812, 1947.
51. TOMPKINS, E. R. and S. W. MAYER, "Equilibrium Studies of the Reactions of the Rare Earth Complexes with Synthetic Ion Exchange Resins", Ibid, 69, 2859-2874, 1947.
52. SPEDDING, F. H. et al. "The Separation of Rare Earth by Ion Ex-

- change. I. Cerium and Yttrium", J. Amer. Chem. Soc., 69, - 2777-2781, 1947.
53. IBID, "II. Neodymium and Praseodymium", Ibid, 69, 2786-2792, 1947.
54. IBID, "III. Pilot Plant Scale Separations", Ibid, 69, 2812-2818, 1947.
55. IBID, "IV. Further Investigations Concerning Variables Involved in the Separation of Sm, Nd, Pr," Ibid, 72, 2349-2354, 1950.
56. IBID, "V. Investigations with One-Tenth Per Cent Citric Acid Ammonium Citrate Solutions", Ibid, 72, 2354-2361, 1950.
57. IBID, "VI. Conditions for Effecting Separations with Nalcite HCR and One-Tenth Per Cent Citric-Acid Ammonium Citrate Solutions", Ibid, 73, 4840-4847, 1951.
58. IBID, "VII. Quantitative Date for the Elution of Neodymium" Ibid, 76, 2545-2550, 1954.
59. IBID, "VIII. Theory of the Mechanism Involved in Elution by Dilute Solutions", Ibid, 76, 2550-2557, 1954.
60. TROMBE, F., and J. LORIER, Procédē de Separation des Terres Rares par Localization sur Résine Échangeuse d'Ions", Compt. Rendus, 236, 1670-1672, 1953.
61. LORIER, J. and J. QUESNEY, "Préparations par Échanges d' Ions d'Oxyde d'Yttrium très pur", Ibid, 239, 1643-1645, 1954.
62. PREOBRAZHENSKII, B. K. et al., Zh. Neorg. Khim., 2, 1164, 1957 .
63. VICKERY, R. C., "Separation of the Lanthanous by Ion Exchange. A Comparison of Eluents", Journal Chemical Soc., 4357-4363, 1952.

64. HOLLECK, L. and L. HARTINGER, "Die Wirkung von Amino-polyessig - säurem und der Austauscherform auf die Trennung von Ceriterden", Angew. Chem., 586-589, 1954.
65. FREINLING, E. C. and S. W. MAYER, "Column Studies of the Relative Efficiencies of Various Complexing Agents for the Separation of Lighter Rare Earths", J.Amer.Chem.Soc., 75, 5647-5649. 1953.
66. WHEELWRIGHT, E. J. and F. H. SPEDDING, "The Use of Chelating Agents in the Separation of the Rare Earths Elements by Ion-Exchange Methods", ISC-637, USAEC, Report, June, 1955.
67. SPEDDING, F. H. et al. "The Stability of the Rare Earth Complexes with N-Hydroxyethylene-diamine-triacetic Acid", J.Amer. Chem. Soc., 78, 34-37, 1956.
68. JAMES, D. B. et al. "Cation Exchange Elution Sequences", J. Inorganic Nuclear Chemistry, 19, 133-141, 1961.
69. CORNISH, F. W. et al., "Ethylene-diamine-tetracetic Acid and Citric Acid as Eluants in Ion Exchange Separation of Rare Earths", "Canad. J. Chem., 34, 1471-1482, october, 1956.
70. SPEDDING, F. H. et al. "Basic Principles Involved in the Macro Separation of Adjacent Rare Earths from Each Other by Means of Ion Exchange" ISC-617, USAEC, Report, 1955.
71. WHEELWRIGHT, E. J. et al. "The Stability of the Rare Earth Complexes with Ethylene-diamine-tetracetic Acid", J. Amer.Chem. Soc., 75, 4196-4201, 1953.
72. SPEDDING, F. H. et al., "The Separation of Adjacent Rare Earths with Ethylenediamine-tetracetic Acid by Elution from an Ion Exchange Resin", J. Amer. Chem. Soc., 76, 612-613, 1954.
73. IBID, "The Use of Copper as the Retaining Ion in the Elution of

Rare Earths with Ammonium Ethylenediamine-tetracetate Solutions", J. Amer.Chem.Soc., 76 2557-2560, 1954.

74. IBID, "The Use of Cooper as the Retaining Ion the Elution of Rare Earth with Ammonium Ethylenediamine-tetracetate Solutions" ISC-433, USAEC, Report, December, 1953.
75. LORIER, M. J. and C. LENOIR, "Utilisation du cuivre comme cation échangeur dans la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylène-diamine-tétracétique", Comp.Rendus, 247 468-471, 1958.
76. BRUNISHOLZ, G., "Sur la séparation des terres rares à l'aide éthylène-diamine-tétracétique. Separation sur échangeurs d'ions!" Helvetica Chim. Acta, 40, 2004-2007, 1957.
77. POWELL, J. E., Symposium on Rare Earths, Lake Arrowhead, California, (4), 1960.
78. MARSH, J. E., "Ion Exchange Studies of the Heavy and Middle Lanthanons", J. Chem. Soc., 978-982, 1957.
79. POWELL, J. E. et al., "The Separation of Rare Earths", Journ. Chem. Educ., 37, 629-633, 1960.
80. POWELL, J. E. and F. H. SPEDDING, "Principles Involved in the Macro Separation of Adjacent Rare Earth from Each Other by Means of Ion Exchange", ISC-857, USAEC, Report, 1959.
81. IBID, "The Separation of Rare Earths by Ion Exchange", Trans. Metal. Soc. AIME, 215, 457-463, 1959.
82. MISUMI, Z., and T. TAKETATSU, "Separation and Concentration of the Cerium Group of Rare Earths by Use of a Cation-exchange Resin and Zn-EDTA", Bunseki Kagaku, Univ.Kyushu, 8, 673-675, 1959.
83. ROWLANDS, D. L. G., "Observations on the Separation Factors of

- the Rare Earths with Various Ligants", J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 809-814, 1967.
84. BRUNISHOLZ, G. and R. ROULET, "Séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions. Technique du l'éluant tamponé", Helvetica Chimica Acta, 52, 1847-1853, 1969.
85. HAGIWARA, Z., "Elution System of the Rare Earths with EDTA Eluents", J. Phys. Chem., 73, 3102-3108, September, 1969.
86. TOPP, N. E., The Chemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1965, 164 p.
87. CIOLA, R., "Introdução à Cromatografia em fase gasosa", Publicação Interna nº 81, Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S/A., 1971.
88. ABRÃO, A., "Operação de Troca Iônica", Notas de aulas do Curso de Pós-Graduação, 1970.
89. HELFFERICH, F., Ion Exchange, New York/London, McGraw-Hill Book Co. Inc., 1962, 624 p.
90. STEWART, D.C., and P. KATO, Analytical Chemistry, 30, 164-174, 1958.
91. BRILL, K. et al. "Métodos Analíticos para Controle de Processamento Químico de Urânio e Tório", Relatório do Laboratório de Pesquisas da Orquima S/A., 1959.
92. VOGEL, A. I., Química Analítica Cuantitativa, Londres, Logmans Green and Co. (2^o ed), 1951, 812 p.
93. LAWSON, A. and E.W. BALSON, "The Reaction Between Hydrogen Peroxide and Cerous Hydroxide", J. Chem.Soc., 362, 1935.
94. PERRY, J. H., Chemical Engineers' Handbook, Fourth Editions, Ko

gakusha Co. Ltda., Tokyo, 21-51, 1963

95. ABRÃO, A., "Recuperação de EDTA e TR no sistema Cu-EDTA-TREDA. Uso de tiourêia como gerador de H_2S ", XVI Reunião ABQ, Campinas, setembro de 1967.
96. SHIOKAWA, J. and Y. MURAKAMI, "Separation of Samarium by the Ion Exchange Method", Denki Kagaku (Osaka Univ.), 32, 897-900, December, 1964.
97. KOLTHOFF, I.M. and P.S. ELVING, Treatise on Analytical Chemistry Part II - Analytical Chemistry on the Elements, Interscience Publishers, New York, London, 8, 1963, pg.7.
98. CAZZOTTI, R.I. and A. ABRÃO, "Direct Spectrofluorimetric Determination of Cerium and Other Rare Earth Elements in Thorium Solution", Tenth Rare Earth Research Conference, Carefree, Arizona, USA, April, 1973.

APÊNDICE

ESPECTRO DO CÉRIO NA REGIÃO ULTRA VIOLETA

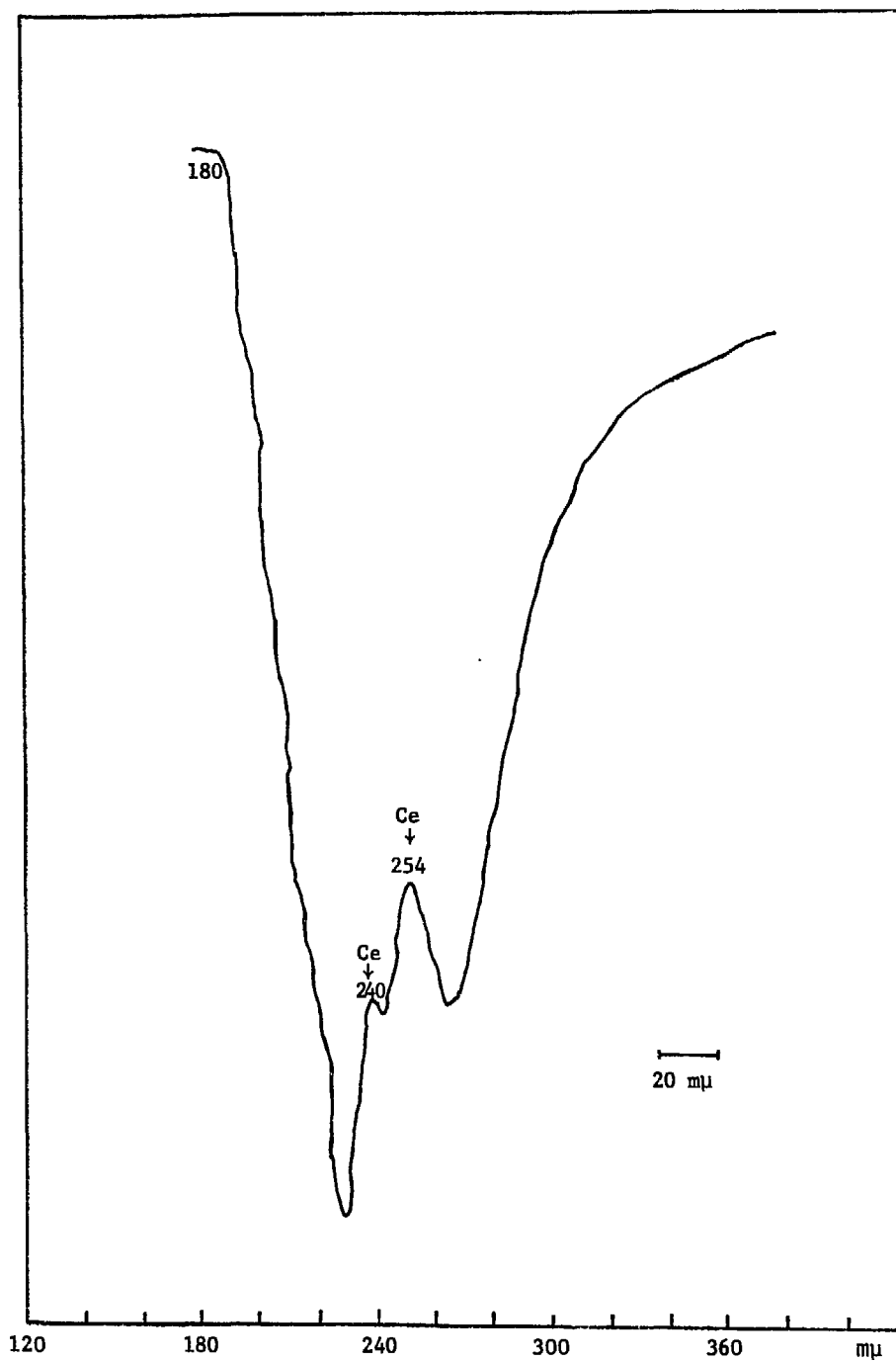


FIGURA 9. Espectro da Solução Original "Cloretos de TR"
0,1 g $R_2O_3/1$ em $HClO_4$ 1N

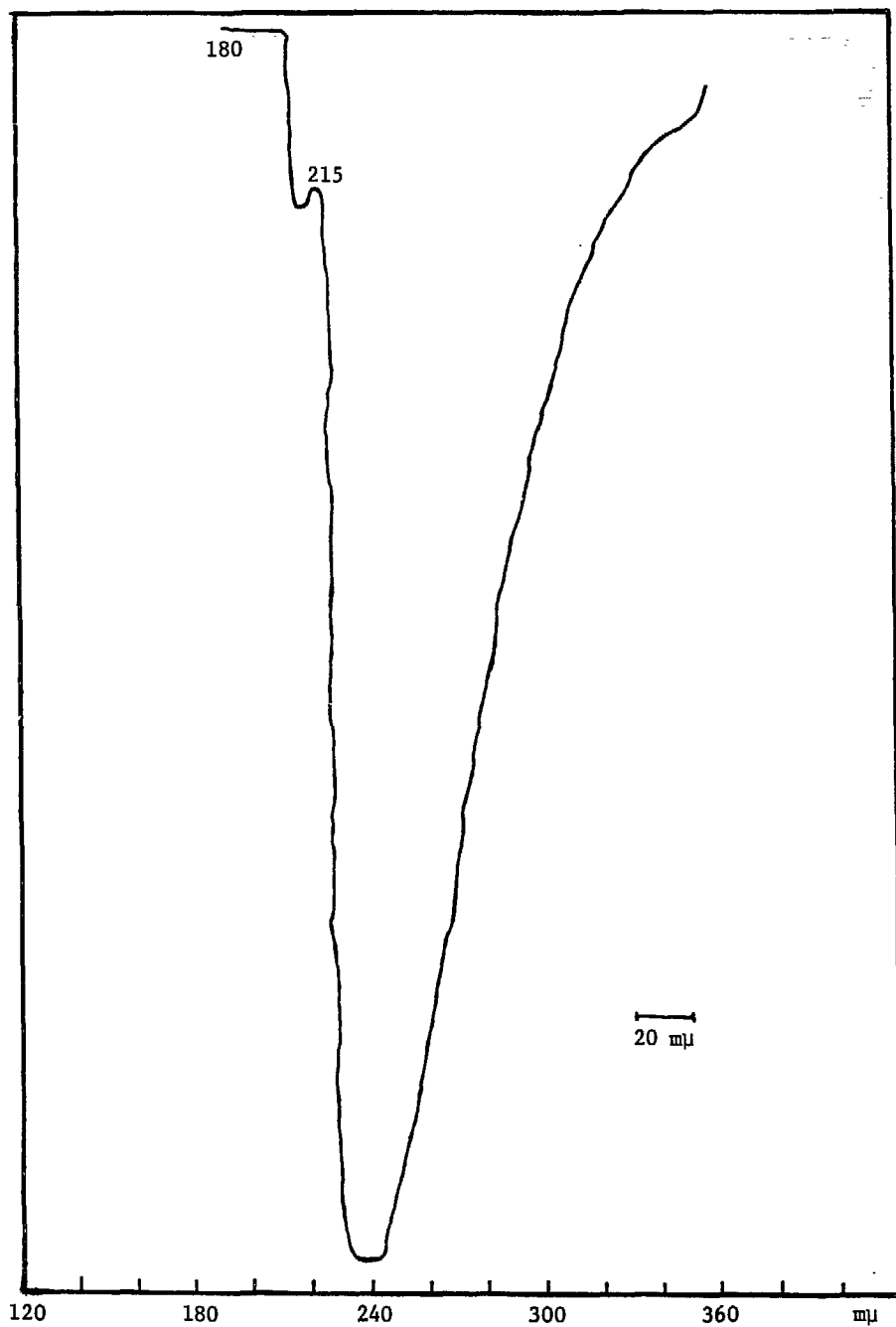


FIGURA 10. Espectro do filtrado (F_1) obtido por precipitação homogênea.
10 g R_2O_3/l em $HClO_4$ 1 N .

