

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE CÉRIO ATRAVÉS DA LIXIVIAÇÃO SELETIVA DE HIDRÓXIDO DE TERRAS RARAS

Júlia Boechat Celani Zwirman

Aluna de Graduação da Engenharia Química, 4º período,
UFRJ

Período PIBIC/CETEM : agosto de 2014 a julho de 2015,

jwirman@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Químico, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

Thiago de Moraes Moutinho

Co-orientador, Químico Industrial

tmoraes@cetem.gov.br

Abstract

Rare Earth Elements have many industrial applications, with a high economic value. However, because these elements are in the same group, with similar chemical properties, they are commonly found together in nature. In order to be able to use them, it's necessary that each element be separated and purified. This end up to be one reason of study by scientists, who dedicate their attentions for research in solvent extraction, fractionated crystallization, ionic exchange, chromatography and oxi reduction reactions, according to their solubility product constant. For this last technique, Cerium is the most important rare earth element. Cerium (IV) can be obtained by an oxidative precipitation, with strong oxidants or from RE hydroxides, being separated through a selective solubilization, using an acid lixiviation process. This work aims to study the purification of Cerium for this last technique, varying pH, time and temperature.

Keywords: Rare Earth Elements, Cerium, acid lixiviation.

Resumo

As Terras Raras têm bastante aplicações industriais e, por isso, um valor econômico considerável. Entretanto, por seus elementos estarem no mesmo grupo, com características químicas parecidas, eles comumente são encontrados juntos na natureza. Para ser possível utilizá-los é necessário que cada elemento seja separado e purificado, e isso acaba sendo um motivo de estudo para cientistas, os quais acabam dedicando-se a pesquisas de extração por solvente, cristalização fracionada, troca iônica, cromatografia e reações de oxirredução de acordo com o produto de solubilidade. Para este último caso, o Cério ganha destaque. Pode-se obter Cério (IV) através de precipitação oxidativa por oxidantes fortes ou a partir de hidróxidos dos elementos de TR, sendo separado através de uma solubilização seletiva, usando o processo de lixiviação ácida. Esse

trabalho tem como objetivo estudar a purificação de Cério por essa técnica, variando-se pH, tempo e temperatura.

Palavras chave: Terras Raras, Cério, Lixiviação ácida.

1. INTRODUÇÃO

O composto químico Cério (Ce) é um elemento pertencente ao grupo dos Lantanídeos, conhecidos como Terras Raras. Dentro deste grupo há uma subdivisão por número atômico e o Cério ($Z=58$) faz parte das Terras Raras Leves, juntamente com Lantânio, Praseodímio e Neodímio, e, por isso, esses elementos são frequentemente encontrados juntos na natureza.

As técnicas mais utilizadas de separação das Terras Raras são: cristalização fracionada, oxidação e redução, cromatografia, troca iônica e extração por solventes (ABREU, 2010). O Cério destaca-se no processo de oxirredução, pois ele apresenta dois estados de oxidação comuns: o +3, “ceroso” e o +4, “cérico” (ABRÃO, 1994). A explicação disso está no fato de que o hidróxido de Ce(IV) apresenta um produto de solubilidade muito menor que os outros hidróxidos trivalentes de Terras Raras: $K_{ps}(\text{Ce}(\text{OH})_4) = 10^{-51}$; $K_{ps}(\text{TR}(\text{OH})_3) = 10^{-23,7}$ a 10^{-19} (TOPP, 1965). Ou seja, em meio ácido, na presença de oxidantes fortes (persulfato, bismutado, bromato, etc), Ce (III) é oxidado a Ce (IV), sendo $\text{Ce}(\text{OH})_4$ precipitado preferencialmente sobre os demais hidróxidos de Terras Raras (MORAIS, 2002), seguido de filtração e secagem para recuperação do produto.

Numa mistura de hidróxidos de Terras Raras, contendo $\text{Ce}(\text{OH})_4$, o caminho oposto também é válido: lixivia-se a mistura seca de hidróxidos com solução de HCl num determinado pH, ocorrendo a solubilização das terras raras trivalentes, deixando o Ce(IV) disponível para ser filtrado e recuperado. Entretanto, em excesso de cloreto, Ce (IV) pode ser reduzido a Ce (III), com a liberação de Cloro elementar (o qual sofreu oxidação). Nesse processo três fatores são relevantes para a obtenção de uma maior pureza na lixiviação: o tempo, a temperatura e, sobretudo, o pH. Nesse trabalho, esses fatores foram estudados para a análise do melhor desempenho da lixiviação ácida de hidróxido de Terras Raras quando o objetivo é a separação de Cério, obtendo com o maior grau de pureza possível.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a descoberta do melhor tempo, temperatura e pH quando variados de forma conjugada, numa lixiviação ácida de hidróxido de Terras Raras, para a posterior obtenção de Cério com elevado grau de pureza.

3. METODOLOGIA

Realizou-se um estudo da solubilização seletiva de hidróxidos de Terras Raras através de um planejamento experimental fatorial 3^k (*Box-Behnken*), onde há 3 níveis e $k=3$ variáveis independentes (pH, tempo e temperatura) com um total de 30 experimentos (27 fatoriais e 3 centrais), de acordo com a Tabela 1. Foi utilizado o software Statistica v. 10. (CALADO, 2003)

Os materiais utilizados foram: bécher de 600 mL; placa de aquecimento com agitação, termômetro, medidor de pH e espátula. O agente lixiviante utilizado foi HCl diluído e amostra de hidróxido de Terras Raras lixiviada foi doada por uma empresa.

Devido à alta higroscopia dos hidróxidos de Terras Raras, foi necessária a secagem da amostra na estufa a 100°C até peso constante. Para todos os experimentos foram pesados 30g de amostra seca, posteriormente misturada com 300 mL de água destilada (proporção 1:10).

Para cada experimento, 5 minutos iniciais de agitação foram necessários para ajustar o pH desejado com ácido clorídrico concentrado (12 mol L^{-1}). Depois que o tempo começa a ser cronometrado, utiliza-se ácido clorídrico diluído (6 mol L^{-1}) para a manutenção do pH, sempre que o mesmo se afasta do valor desejado. Além disso, usou-se a mesma intensidade de agitação

para todos os experimentos realizados, de modo a não complicar o estudo (adicionando uma variável a mais).

O conjunto lixiviado, depois de completado o tempo de lixiviação, foi filtrado, com um precipitado rico em Cério (com cor amarela, amostra “a”). O lixiviado foi tratado com NaOH 10 mol L⁻¹, de modo a precipitar completamente as Terras Raras restantes (amostra “b”).

Tabela 1: Planejamento experimental do estudo

Experimento	pH	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Experimento	pH	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	2,0	30	25,0	16	3,0	60	25,0
2	2,0	30	50,0	17	3,0	60	50,0
3	2,0	30	75,0	18	3,0	60	75,0
4	2,0	45	25,0	19	4,0	30	25,0
5	2,0	45	50,0	20	4,0	30	50,0
6	2,0	45	75,0	21	4,0	30	75,0
7	2,0	60	25,0	22	4,0	45	25,0
8	2,0	60	50,0	23	4,0	45	50,0
9	2,0	60	75,0	24	4,0	45	75,0
10	3,0	30	25,0	25	4,0	60	25,0
11	3,0	30	50,0	26	4,0	60	50,0
12	3,0	30	75,0	27	4,0	60	75,0
13	3,0	45	25,0	28 ⊙	3,0	45	50,0
14	3,0	45	50,0	29 ⊙	3,0	45	50,0
15	3,0	45	75,0	30 ⊙	3,0	45	50,0

No Statística, a variável dependente estudada foi o teor de Cério encontrado no resíduo “a”. Também foi escolhido o modelo mais completo, o qual inclui termos lineares e quadráticos. Os dados foram analisados de acordo com suas respectivas significâncias estatísticas.

Todas as amostras recolhidas foram enviadas para análise de fluorescência de raios-X, realizada pela COAM (Coordenação de Análises Mineraias), situada no CETEM.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados na análise de fluorescência, a alimentação continha 20,45% em teor de Óxido de Cério e todos os ensaios tiveram no precipitado “a” (fração da amostra não lixiviada) um enriquecimento do mesmo, como pode ser visto na Tabela 2. Já nas amostras “b” foi encontrada uma porcentagem de Cério baixa, como o esperado, com um máximo de 0,96% no ensaio nº 09. Entretanto, a amostra 28b demonstrou uma discrepância com os resultados esperados, apresentando 4,60% de Cério, o que pode denotar algum erro experimental na execução deste ensaio.

Tabela 2: Teor de Ce₂O₃ na fração não lixiviada.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Ce ₂ O ₃ em "a"	63,60	65,80	66,90	64,10	64,20	67,50	61,80	57,60	62,50	56,10
Experimento	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
% Ce ₂ O ₃ em "a"	61,00	54,90	56,50	48,50	58,70	59,03	60,30	60,00	47,30	44,80
Experimento	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
% Ce ₂ O ₃ em "a"	47,40	48,00	52,70	44,30	53,20	52,90	52,80	58,60	57,10	59,20

4.1 Estatística

A análise de variância realizada mostrou que apenas o termo linear do pH é estatisticamente significativo com um p-valor igual a 0,008521 (p < 0,05), como pode ser observado no gráfico de Pareto na Figura 1. E, como o erro experimental foi relativamente pequeno (24,79) e não houve uma falta de ajuste significativa, os termos de interação não-dependentes do termo linear do pH foram eliminados a fim de aumentar o coeficiente de determinação, passando de 0,7078

para 0,80486. Isso significa que 80,49% dos dados obtidos experimentalmente são descritos pelo modelo.

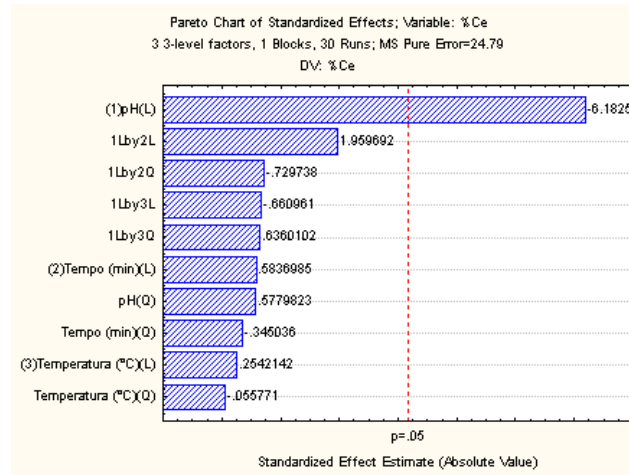


Figura 1: Gráfico de Pareto

Como pode ser observado no gráfico de Pareto, os termos de Temperatura e Tempo não tiveram influência estatística significante. Assim, a interação entre essas duas variáveis também não foi significante, ou seja, uma análise de como esses dois termos são variados de forma conjugada com pH constante não demonstra nenhuma regularidade, nem tendência. Por outro lado, o termo linear do pH influencia negativamente: quanto menor o pH, maior a porcentagem de Cério na amostra não lixiviada, o que não significa que existe uma maior quantidade de Cério, mas sim que a diminuição pH favorece a solubilização de todas as Terras Raras, inclusive do Cério. A variação da % de Ce_2O_3 em pH x temperatura e pH x tempo são mostrados na Figura 2, através das curvas de nível.

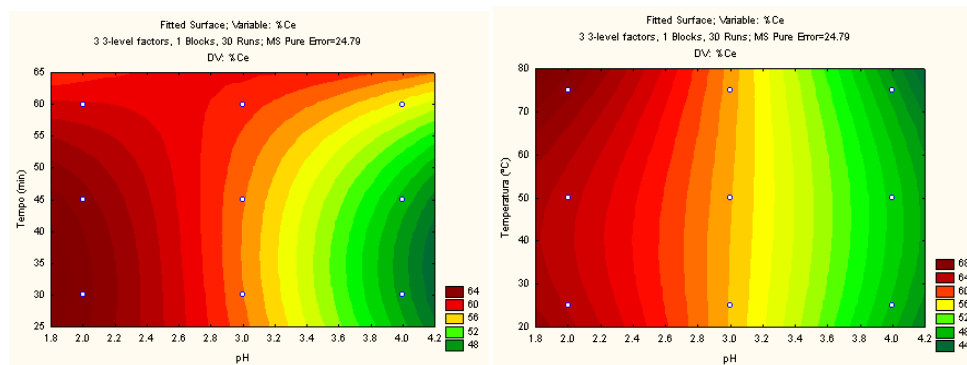


Figura 2: Curvas de nível pH x TEMPO e pH x TEMPERATURA.

5. CONCLUSÕES

Com os resultados fornecidos e as análises feitas no Statistica, concluiu-se que a obtenção de Cério com maior grau de pureza é possível e eficiente pela técnica de solubilização seletiva, através de uma lixiviação ácida, em que as Terras Raras são solubilizadas preferencialmente ao Cério, por terem um K_{ps} maior em muitas ordens de grandeza. Nos ensaios obteve-se um teor máximo de 67,50% de Cério, em pH 2. Além disso, foi observado que o único fator estatisticamente significativo é o pH, o que significa que o tempo e a temperatura podem ser negligenciados ao tentar-se recuperar e purificar Cério por esta técnica. Em pH's menores há

uma maior quantidade de H^+ para reagir com as hidroxilas e, portanto, uma maior solubilização das Terras Raras, explicando o maior teor de Ce_2O_3 encontrado em pH 2.

Ferreira (2014) em seu trabalho realizou uma oxidação e precipitação seletiva de um licor de Terras Raras, no qual foi precipitado 99,9% de Cério que continha na alimentação, a 90°C, 2 horas de hidrólise e 3,5 o pH de filtração. Entretanto também ocorreu a precipitação significativas de outras Terras Raras, tendo sido pouco seletiva em relação ao Cério, apresentando um baixo teor de Ce_2O_3 (menos de 50%) no precipitado. No presente trabalho, o teor máximo de Ce_2O_3 obtido com a solubilização seletiva foi de 67,5%, apresentando uma maior seletividade de Ce em relação à técnica de precipitação por oxidantes fortes, além de trabalhar com uma menor temperatura.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela oportunidade e pelo bom ambiente de trabalho e aos meus orientadores por toda atenção e pelos ensinamentos passados a mim. Agradeço, também, a COAM pela análise das amostras e ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, R. D.; MORAIS, A. C. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. **Minerals Engineering**, v.23, p.536–540, 2010.

ABRÃO A. Química e tecnologia das terras-raras. **Série tecnológica mineral** n° 66, 1994.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

TOPP, N. E. **The Chemistry of Rare-Earth Elements**. American Elsevier Publishing Company, Amsterdam. 1965.

ABREU, R. D. **Estudo do fracionamento de Terras Raras a partir da monazita: separação do Cério por oxidação e precipitação do Tórbio por extração por solventes**, 2011. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Minas Gerais, Brasil.

MORAIS, A. C. **Fracionamento de Terras Raras com obtenção de produtos de elevada pureza**, 2002. Tese de Doutorado, curso de pós-graduação em engenharia metalúrgica e de minas, Minas Gerais, Brasil.

FERREIRA, F. A.; GOMES, R de C.; NASCIMENTO, M. **Uso de agentes oxidantes/precipitantes permanganato/carbonato e peróxido/ureia para precipitação seletiva do íon cério**, 2014. Rio de Janeiro, Brasil.