

Extração e Separação de Lantanídeos

A) Extração de Lantanídeos (Cotton, pag 3)

- Bastnasita $(La, Ln)CO_3F$:

- 1) Concentração por trituração, pulverização e flotação da espuma
- 2) Tratamento com HCl 10% para remoção de Calcita, $CaCO_3$:
(Neste ponto a mistura contém 70% de óxidos de Ln)
- 3) A mistura é calcinada para oxidar óxido de cério a Ce^{4+}
- 4) Nova extração com HCl $\rightarrow CeO_2 +$ [solução aquosa de \$Ln^{3+}\$](#)

- Monazita $(La, Ce, Pr, Nd)PO_4$, mas contém também Y, Ln + pesados e Th:

- 1) Tratamento com NaOH a $150^\circ C$ para remoção de Fosfato como Na_3PO_4
(Neste ponto resta uma mistura de óxidos hidratados)
- 2) Dissolução em HCl à ebulição no $pH=3,5 \rightarrow ThO_{2(s)} +$ [solução aquosa de \$Ln^{3+}\$](#)

Obs: Pode-se usar também H_2SO_4 para dissolver os Ln

B) Separação de Lantanídeos (Lee, pag 439-441))

As propriedades dos Ln são determinadas pela relação **carga/raio iônico**:

- Carga iônica: em geral 3+
- Raio iônico: similares (ocorre pequeno decréscimo no raio do La -> Lu)

Portanto: as propriedades dos Ln são semelhantes => a separação dos Ln é muito difícil

A separação dos Ln são baseadas nas **pequenas** diferenças na relação **carga/raio**

Os métodos mais comumente utilizados na separação de Ln são (Cotton e Lee):

- Extração com solventes,
- Cromatografia de troca iônica,
- Variação de valência

1) Precipitação (Lee, pag. 439):

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{aq}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{precipitação parcial} \rightarrow$

\rightarrow **pp**: $\text{Ln}(\text{OH})_3(\text{s})$ rico nos **Ln + pesados** (maior relação carga/raio) , p.ex. $\text{Lu}(\text{OH})_3$

\rightarrow **solução sobrenadante**: rica nos **Ln + leves** , p.ex. $\text{La}(\text{OH})_3$

Aumenta-se o grau de pureza (separação dos Ln) repetindo-se o processo: redissolução do pp, reprecipitação, por centenas ou milhares de vezes, até ter o grau de pureza adequado.

2) Reação Térmica (Lee, p.440):

Decomposição térmica de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ sólidos \rightarrow óxidos de Ln + nitratos de Ln

Solubilização em água para dissolver os nitratos de Ln

Filtração para separar o precipitados $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{s})$

$\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

Repete-se o procedimento várias vezes para separar os Ln

3) Cristalização Fracionada (Lee, p.440)

É baseada nas **pequenas** diferenças de solubilidade dos sais de Ln:

- A solubilidade *decrece* na série **La (+ solúvel)** \rightarrow **Lu (-solúvel)** (= ordem de **aumento da relação carga/raio**)
- Como as diferenças nas solubilidades dos Ln são pequenas, o procedimento de cristalização deve ser *repetido 10000 a 20000 vezes para se ter um bom grau de separação dos Ln!!*

Para se efetuar a cristalização fracionada é necessário:

- Solvente: água (ou solvente não aquoso como p.ex. éter dietílico para separar $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$)
- Sais de Ln: nitratos, sulfatos, bromatos, percloratos e oxalatos ou também sais duplos tais como $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Mostrar Figura do Livro do Cotton (SeparacaoPorCristalizacaoFrac.gif)

4) Formação de complexos (Lee, p.440):

Mistura de Ln^{3+} + EDTA (agente complexante) \rightleftharpoons complexos $\text{Ln}(\text{EDTA})$ solúveis
(Obs: os **complexos mais estáveis** são aqueles com **Ln + pesados** (com **maior relação carga/raio**)

Adição de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$): os complexos $\text{Ln}(\text{EDTA})$ **menos estáveis** (**Ln + leves**) **precipitam na forma de oxalatos**

Filtração para separar os sólidos oxalatos de Ln (**ricos nos Ln + leves**)

Redissolução dos oxalatos de Ln e repetição do procedimento várias vezes para melhor separação dos Ln

5) Extração por solvente (Lee, p.440):

Baseia-se na diferença de solubilidade dos Ln entre **dois solventes imiscíveis**, como p.ex.:
Água e Fosfato de Tri-n-Butila [$\text{TBP} = (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$; $d=0,973 \text{ g/ml}$]

Todos os Ln^{3+} são solúveis em água e em TBP, **mas**:

Os Ln^{3+} **mais pesados** (**maior carga/raio**) são **mais solúveis em TBP** que os Ln^{3+} mais leves;

Os Ln^{3+} **mais leves** são mais solúveis em **água ou solventes iônicos** que os Ln^{3+} mais pesados:

Exemplo: Separação de **A** = $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; **B** = $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

- **Coeficiente de Partição** de A ou B = **D** = **[fase aquosa]/[fase orgânica]**

- **Relação entre** coeficientes de partição = $D_A / D_B = 1 / 1,06$, ou seja, muito pequena!!!

- Portanto: Deve-se efetuar um grande número de repetições (extrações) para separar adequadamente La^{3+} de Gd^{3+}

Em escala industrial: estas múltiplas extrações são efetuadas automaticamente num aparelho que usa o método de **fluxo contínuo em contra-corrente** (mostrar Figura da wikipedia).

Com esta técnica, pode-se obter alguns **kg** de Gd com **95% de pureza**

Este método é menos tedioso e trabalhoso que o de Cristalização Fracionada;

Esta técnica foi originalmente desenvolvida nos primórdios das pesquisas nucleares, para separar os Ln produzidos na fissão do urânio;

6) Variação de Valência (Lee, p.440):

Baseia-se no fato que *diferentes estados de oxidação (cargas) dos íons Ln* apresentam propriedades físicas e químicas *bem diferentes*:

P. ex.: Ce^{4+} e Eu^{2+} apresentam propriedades bem distintas dos Ln^{3+} , permitindo suas separações.

-Separação de Ce^{4+} (*Ce^{4+} possui > carga e < raio que os Ln^{3+}*):

1) Precipitação controlada (seletiva):

solução de Ln^{3+} -> oxidação com NaOCl/meio alcalino ==> ocorre precipitação controlada de CeO_2 (s) ou $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ (s) + solução aquosa de Ln^{3+}

ou

2) Extração por solvente:

solução de Ln^{3+} em HNO_3 contendo 40% Ce -> Fosfato tri-n-Butila (TBP) -> Ce com **99%** de pureza **em 1 etapa apenas!!!**

-Separação de Eu^{2+} (*Eu^{2+} possui < carga e > raio que Ln^{3+}*):

Redução eletroquímica de solução de Ln^{3+} , usando cátodo de Hg ou amálgama de Zn. Se for realizada na presença de H_2SO_4 , irá **precipitar EuSO_4** , que pode ser separado por filtração.

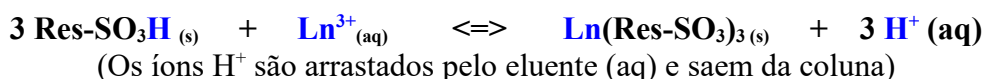
7) Cromatografia de Troca Iônica (Lee, p. 440-441):

É o método + **eficiente** para a separação e purificação dos Ln: A separação é efetuada numa única coluna cromatográfica, que pode resultar em **pureza de 99,9% numa única passagem!!**

Usa-se resina de troca iônica sintética, como p.ex. DOWEX-50, que é um poliestireno sulfonado, que contém grupos **-SO₃H**

Procedimento:

1) Retenção dos íons Ln³⁺ na resina:

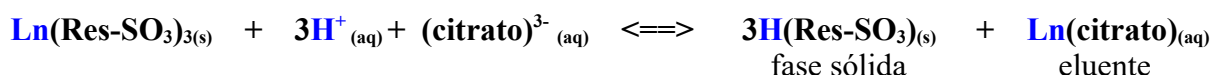


2) Eluição dos íons da coluna (*lixiviação seletiva dos íons*):

Passa-se um **eluente** com agente **complexante** :

(solução **ácido cítrico**/citrato de amônio ou
solução diluída de (NH₄)₃(HEDTA) a pH=8)

Equilíbrio para o citrato:



3) À medida que a **solução do citrato (eluente)** desce pela coluna:

Os íons Ln³⁺ ora se ligam ao citrato (fase eluente) e ora à resina (fase sólida)

Os íons **menores** (Lu p.ex) formam **complexos mais estáveis** com o ânion **citrato** que os íons maiores (La, p.ex.)

Portanto: Os íons **menores** permanecem mais tempo na **solução eluente com citrato** e menos tempo na resina

Portanto: Os **Ln³⁺ menores** (Lu p.ex.) **são eluídos primeiro da coluna**, restando na resina os Ln³⁺ maiores

4) A separação pode ser seguida pois os Ln³⁺ são separados em **bandas (regiões) na coluna de troca iônica** (pode ser acompanhada por meio de **espectroscopia de fluorescência**)

5) As frações dos Ln³⁺ separados são coletadas automaticamente

6) Os Ln³⁺ separados podem ser precipitados como oxalatos insolúveis e calcinados para formarem os óxidos correspondentes (puros).

Mostrar Figuras do Cotton (separação por troca-iônica)