

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO DE LANTÂNIO PRESENTE NO LICOR DA LIXIVIAÇÃO CLORÍDRICA DA MONAZITA POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

CAROLINA BOGÉA DA COSTA

Alunade Graduação da Engenharia Metalúrgica, 12º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : julho de 2012 a julho de 2013,
ccosta@cetem.gov.br

CLENILSON DA SILVA SOUSA JUNIOR

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.
cjunior@cetem.gov.br

MARISA NASCIMENTO

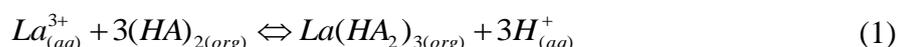
Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.
marisa@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu). Os ETR ocorrem juntos na natureza em alguns minerais como bastnaesita, monazita, xenotima e outros. Esses metais têm sido cada vez mais utilizados em setores de alta tecnologia da indústria (catalisadores para refino do petróleo, lasers, telas planas de televisão e de computadores, baterias, supercondutores de alta temperatura e outros), aumentando a sua demanda e intensificando as pesquisas de técnicas de separação (ANDRADE, 2009).

A extração por solvente é utilizada para separação de elementos de terras raras no licor originário da lixiviação do minério de origem. O processo consiste na adição de uma solução orgânica, contendo um solvente orgânico capaz de extrair o metal de interesse, a uma solução aquosa contendo diferentes metais. Após esse processo faz-se a re-extração para a recuperação do metal adicionando à fase orgânica uma solução aquosa (contendo os mesmos componentes químicos utilizados anteriormente na preparação da fase aquosa para extração). Depois desse processo o metal é recuperado obtendo-se o metal por eletrólise ou por precipitação (GUPTA, 1990).

A formulação geral derivada da estequiometria de reação para a extração de lantanídeos (La) utilizando o extratante D2EHPA, pode ser representada conforme a Equação 1.



A forma mais comum de se avaliar a eficiência do processo de extração é através do coeficiente de distribuição (D) conforme $(D = [M]_{(org)}/[M]_{(aq)})$, sendo $[M]_{(org)}$ e $[M]_{(aq)}$ a concentração total dos metais nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, sem levar em consideração a forma como o metal se encontra. Segundo NATHSARMA e DEVI (2006), o valor de D depende de diversos fatores, como a razão entre as fases aquosa e orgânica (relação A/O), concentração da solução extratante, temperatura, pH, entre outros. A extração seletiva de dois metais contidos em um mesmo licor pode ser expressa com a utilização do fator de separação (α_{La}^{Pr}), que pode ser definido como a razão entre os coeficientes de distribuição dos respectivos metais. Os valores elevados do α indicam a possibilidade de realização de uma extração seletiva dos metais.

2. OBJETIVOS

Estudar por modelagem matemática e experimental das condições do processo de separação entre o praseodímio e o lantânio, utilizando variáveis, tais como: relação A/O, concentração do extratante D2EHPA-ácido bis-2-etilhexil fosfórico, concentração da solução aquosa (licor de TR) e valor do pH do meio. A investigação sobre as variáveis que controlam o processo foi realizada utilizando um planejamento de experimentos do tipo “cubo+estrela” (2^4) com ponto central num total de 26 testes, com duplicata.

3. METODOLOGIA

Os ensaios de extração foram realizados com adição de alíquotas de soluções clorídricas do licor de TR, em diferentes concentrações, adicionadas ao bécher com adição de HCl em cada recipiente, sob agitação constante, a fim de alcançar o pH indicado no planejamento experimental. Após a estabilização da solução aquosa, adicionou-se ao recipiente a solução orgânica que consistia do extratante D2EHPA diluído em isoparafina, respeitando a relação A/O. Os béchers foram colocados sobre uma placa de agitação constante por 5 minutos à temperatura ambiente. Após este tempo de contato, o sistema foi colocado num funil de separação, permanecendo em repouso por 40 minutos. As análises químicas das soluções aquosas iniciais e as soluções após o contato dos testes foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados analíticos foi possível calcular os coeficientes de distribuição (D) tanto para La quanto para Pr. Observaram-se na tabela 1 que os valores de D para o La^{3+} , apresentam valores superiores variando entre 0,05 e 19,74, enquanto os valores de D para o Pr^{3+} variam entre 1,15 e 62,77 nas mesmas condições experimentais. Com base nestes resultados foi possível dizer a extração de praseodímio foi mais efetiva que a extração de lantânio. A elaboração um modelo matemático, utilizando o software Statistica®, foi realizada com os valores dos fatores de separação para cada experimento realizado no laboratório. Os valores de α_{La}^{Pr} para todos os pontos modelados apresentaram bons ajustes, quando comparados com os valores gerados experimentalmente.

Para que o Pr seja extraído com uma pequena extração de La, deve-se haver um maior valor da relação (α) entre os coeficientes de distribuição dos metais, isto é, um maior valor do fator de separação entre os dois metais, sendo assim, foi verificado que o teste 24 apresenta o maior valor desta razão. Para se determinar os valores ótimos de separação, deve-se obter uma máxima relação de entre os metais, para tal, foi realizada uma modelagem estatística do planejamento experimental utilizando o modelo que considera as interações lineares e quadráticas, além dos efeitos entre as variáveis, tendo como variável resposta a o fator de separação entre o razão entre os coeficientes de distribuição (variável dependente).

Tabela 1. Níveis das variáveis do planejamento de experimentos para a extração por solventes de terras raras e resultados das análises.

Teste	[TR] (g/L)	pH	[D2EHPA] (mol/L)	A/O	D La	D Pr	α
1	12,95	1,0	1,0	1/1	1,94	6,63	3,42
2	12,95	1,0	1,0	3/1	1,21	4,10	3,40
3	12,95	1,0	2,0	1/1	4,00	15,65	3,91
4	12,95	1,0	2,0	3/1	3,56	13,77	3,87
5	12,95	2,4	1,0	1/1	4,04	17,09	4,23
6	12,95	2,4	1,0	3/1	2,15	9,19	4,27
7	12,95	2,4	2,0	1/1	0,89	2,66	2,98
8	12,95	2,4	2,0	3/1	1,43	3,47	2,43
9	25,89	1,0	1,0	1/1	1,62	4,86	3,00

10	25,89	1,0	1,0	3/1	1,76	5,23	2,97
11	25,89	1,0	2,0	1/1	0,94	3,34	3,56
12	25,89	1,0	2,0	3/1	0,72	3,55	4,90
13	25,89	2,4	1,0	1/1	2,32	7,71	3,32
14	25,89	2,4	1,0	3/1	1,49	4,46	2,99
15	25,89	2,4	2,0	1/1	19,74	44,61	2,26
16	25,89	2,4	2,0	3/1	0,44	2,52	5,74
17	6,48	1,7	1,5	2/1	14,97	62,77	4,19
18	32,36	1,7	1,5	2/1	7,21	8,14	1,13
19	19,42	0,3	1,5	2/1	0,83	1,29	1,55
20	19,42	3,1	1,5	2/1	2,83	10,88	3,84
21	19,42	1,7	0,5	2/1	0,85	3,85	4,53
22	19,42	1,7	2,5	2/1	3,01	10,88	3,61
23	19,42	1,7	1,5	1/2	0,90	3,44	3,83
24	19,42	1,7	1,5	4/1	0,30	3,00	10,08
25 (c)	19,42	1,7	1,5	2/1	0,56	3,60	6,38
26 (c)	19,42	1,7	1,5	2/1	0,62	3,72	5,98

A confirmação das variáveis que tem significância no modelo é verificada no gráfico de Pareto (Figura 1) onde as barras acima da linha pontilhada em vermelho, são as variáveis com significância igual ou superior a 95% de confiança ($p < 0,05$). O modelo com todos os termos da equação apresentou um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,92042, indicando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo testado, que puderam ser confirmados pelo gráfico dos resíduos observados pelos preditos para o modelo (Figura 2). Com base nos valores dos coeficientes gerados, foi possível obter uma equação que represente o valor da razão entre os coeficientes de extração dos dois metais trivalentes que considera todas as variáveis do modelo das interações lineares, quadráticas e múltiplas, no estudo da razão entre os coeficientes de extração que são as variáveis que influenciam na resposta do modelo (Equação 2).

$$\alpha_{La}^{Pr} = 6,7188 - 0,3882.[D2EHPA] - 2,1815.[D2EHPA]^2 + 2,1244.A/O + 1,3273.A/O^2 + 0,4778.pH - 0,9251.pH^2 - 0,3199.[TR] - 0,9336.[TR]^2 + 1,2221.[D2EHPA].A/O - 0,0691.[D2EHPA].pH + 0,2047.[D2EHPA].[TR] + 0,5167.A/O.pH + 0,0865.A/O.[TR] - 2213.pH.[TR] \quad (2)$$

Na Tabela 2 são apresentados os valores máximos e mínimos do modelo testado, e após a modelagem estatística, foram observados os valores críticos, isto é, os valores das variáveis independentes onde ocorre uma maior separação entre Praseodímio e Lantânio, onde há um maior valor do fator de separação (α).

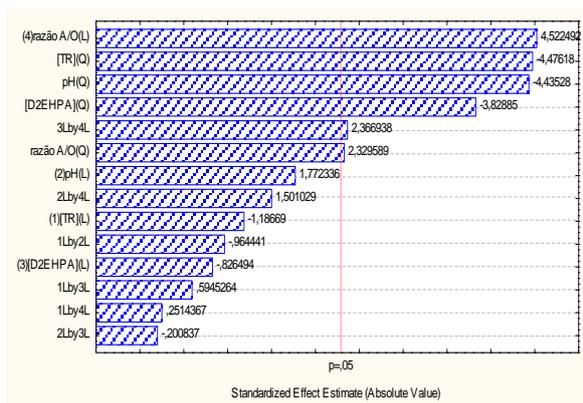


Figura 1. Gráfico de Pareto representativo das variáveis mais influentes no processo.

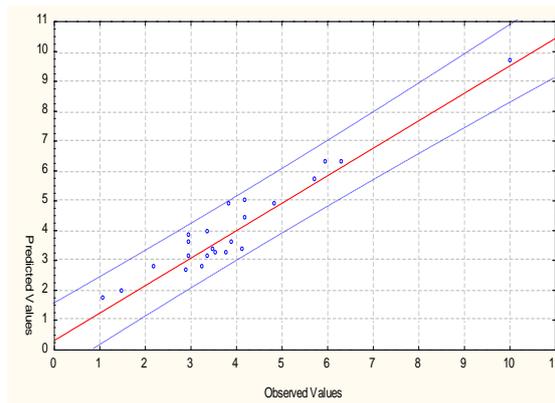


Figura 2. Gráfico dos resíduos observados pelos preditos para o modelo.

Tabela 2. Valores de máximos, mínimos e críticos encontrados para o modelo testado.

Variáveis	Variável mínima	Valor crítico	Variável máxima
[D2EHPA] (mol/L)	1,00	1,53	2,50
A/O	1,00	1,48	4,00
pH	0,30	1,78	3,10
[TR]total (g.l ⁻¹)	6,48	17,82	32,36

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida. Ao meu orientador pelo incentivo e pela sua amizade, a minha coorientadora pelo apoio sempre que necessário. A Ana Lúcia Cariello pelo auxílio nos testes. Aos demais pesquisadores, técnicos e amigos do CETEM que contribuíram indiretamente para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R.H.P.; Terras Raras -Sumário Mineral, 2010. Departamento Nacional de Produção Mineral,.

GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K. Hydrometallurgy in Extraction Processes, Flórida: 1 ed, v.1, 1990, p.27;31 e 63.

NATHSARMA, K.C.; DEVI, N. Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272, **Hydrometallurgy**, v.84, p.149–154, 2006.