

SELEÇÃO DE EXTRATANTE PARA EXTRAÇÃO DE GADOLÍNIO E EURÓPIO EM MEIO CLORÍDRICO

LUCAS DE SOUZA CALDAS

Aluno de Graduação da Engenharia Metalúrgica
11º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2012 a agosto de 2013,
lscaldas@cetem.gov.br

MARISA NASCIMENTO

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
marisa@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, o interesse por óxidos de terras raras de alta pureza só tem crescido e isso pode ser explicado pelas suas diferentes propriedades, sejam espectroscópicas, magnéticas ou outras que garantem o uso em diferentes aplicações em muitos campos da ciência dos materiais. Os elementos de terras raras (ETR) podem ser encontrados na natureza em diversos minerais como a monazita, xenótimo e bastnasita.

O óxido de Európio desempenha um importante papel em cinescópios de televisores em cores e monitores de computadores. Gadolínio tem sido utilizado como agente contrastante em imagens obtidas por ressonância magnética, além de ser usado em ligas metálicas para alterar as propriedades do material.

Nesse trabalho, foram realizados ensaios de bancada visando levantar os parâmetros operacionais para a extração dos elementos de terras raras (ETR) Gd e Eu contidos em uma amostra de Carbonato de Gadolínio e Európio fornecida pelas Indústrias Nucleares do Brasil-INB.

A reação principal durante a etapa de extração por solventes é a troca de cátions entre a fase aquosa e a orgânica. O complexo neutro, que é extraído, é formado pela substituição de um próton (H^+) no extratante para cada carga positiva no metal. Extratantes fosforados são um subgrupo dos extratantes catiônicos, e seus mecanismos de extração são mais complicados, pois eles são mais afetados pelas propriedades do solvente utilizado. Um exemplo disso é o D2EHPA, que forma dímeros na maioria dos solventes. (Morais & Ciminelli, 2007)

Foram analisados três diferentes tipos de extratantes fosforados, o D2EHPA (**Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid**) fornecido pela RHODIA e Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid) e Cyanex 923 (trioctylphosphine oxide), ambos fornecidos pela CYTEC. Na figura 1 pode-se observar a estrutura química de cada um deles. As diferenças em suas estruturas fornecem mecanismos de extração diferenciados o que podem auxiliar nos procedimentos de separação de metais em solução.

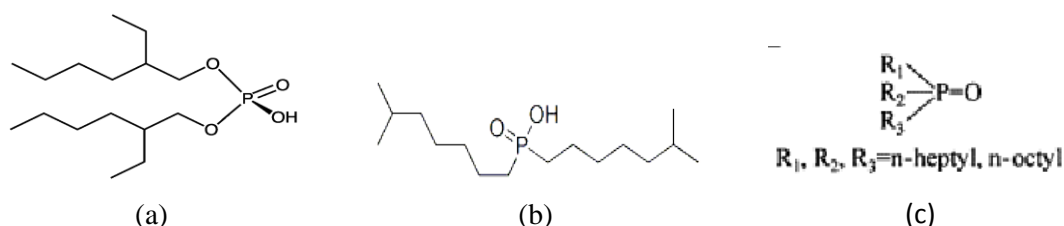


Figura 1 – estruturas químicas dos extratantes utilizados: (a) D2EHPA, (b) Cyanex 272 e (c) Cyanex 923.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar três extratantes fosforados e seus desempenhos na extração dos elementos Gd e Eu, além de determinar a influência de alguns fatores influentes na extração e separação desses elementos.

3. METODOLOGIA

O licor de cloreto de Gd e Eu foi preparado, à quente, a partir de uma amostra de Carbonato de Gd e Eu por adição de HCl concentrado em excesso estequiométrico. Antes da adição do HCl deve-se fazer uma pasta de mistura do carbonato em questão com adição de um pouco de água destilada em um bécher, para facilitar a solubilização do mesmo.

Após o preparo do licor, o procedimento padrão para realização dos ensaios foi a diluição do licor seguido de um contato com o extratante diluído em isoparafina. Os ensaios de contato entre as fases aquosa e orgânica foram realizados por 15 minutos em uma placa de agitação seguidos de um período de 40 minutos de separação em um funil. Foram testados três extratantes diferentes (D2EHPA, Cyanex 272 e Cyanex 923) variando-se o pH, relação volumétrica aquoso/orgânico (A/O) e concentração do extratante (orgânico). Para cada extratante foi realizado 13 testes em duplicata para cada extratante testado, como mostrado na Tabela 1, totalizando 78 testes.

Tabela 1. Descrição dos testes realizados.

Teste	pH	A/O	% v/v Orgânico	Conc. Aquoso g/L
1	0,50	1,00	10,00	10,00
2	1,00	1,00	10,00	10,00
3	1,50	1,00	10,00	10,00
4	2,00	1,00	10,00	10,00
5	2,50	1,00	10,00	10,00
6	1,00	1,00	5,00	10,00
7	1,00	1,00	15,00	10,00
8	1,00	1,00	20,00	10,00
9	1,00	1,00	3,00	10,00
10	1,00	0,50	10,00	10,00
11	1,00	0,40	10,00	10,00
12	1,00	2,00	10,00	10,00
13	1,00	0,33	10,00	10,00

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 podemos observar o efeito do pH na extração dos elementos Gd e Eu utilizando os extratantes D2EHPA, Cyanex 272 e Cyanex 923. Investigou-se a variação de pH inicial entre os valores de 0,5 até 2,5 nas fases aquosas. Observou-se que um aumento de pH aparentemente favorece um discreto aumento para a extração de Gd e Eu no caso do extratante D2EHPA que possui maior caráter ácido. Os demais extratantes não apresentam ganho com o aumento dessa variável. Provavelmente o efeito do pH na extração seria mais efetivo se optássemos trabalhar com ácidos carboxílicos como extratantes.

Na figura 3 observamos o efeito da concentração do orgânico na extração, vimos que quanto maior é a concentração do orgânico, maior é a extração dos dois metais. No caso do extratante D2EHPA, o extratante de melhor desempenho, a preferência de extração pelo Gd (mais pesado) frente ao Eu, diminui com o aumento da concentração do extratante indicando menor seletividade de extração entre esses dois elementos.

Na figura 4 as curvas apresentam uma diminuição da extração de ambos os metais em função do aumento da relação A/O. Isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade inicial de metais

disponíveis em fase aquosa, acompanhado da saturação do solvente orgânico ao longo dos testes impedindo assim, que mais metais pudessem ser extraídos.

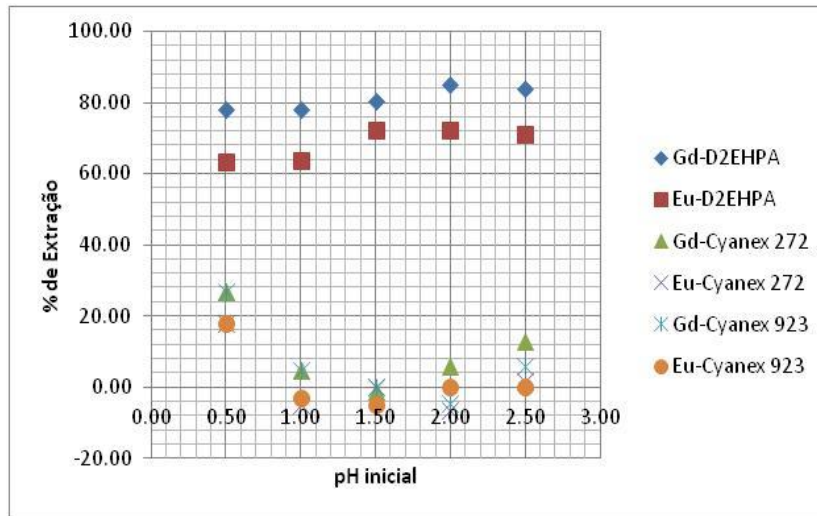


Figura 2– Efeito do pH na extração de Gd e Eu por três diferentes extratantes fosforados.

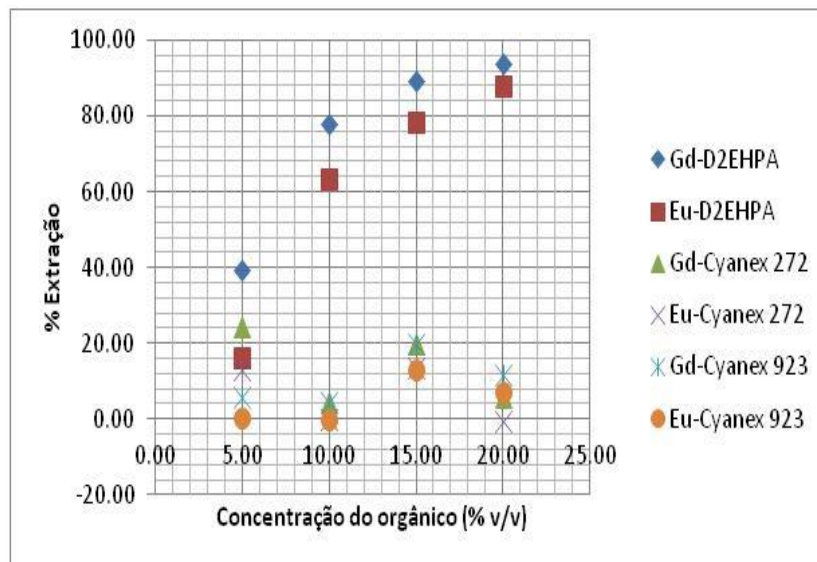


Figura 3– Efeito da concentração do extratante na extração de Gd e Eu.

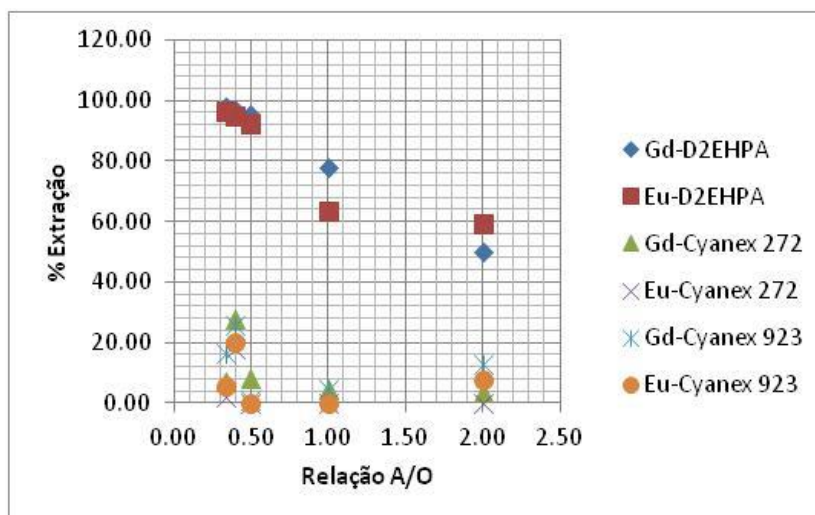


Figura 4– Efeito da relação aquoso/orgânico na extração de Gd e Eu.

Os melhores valores de extração em todas as variáveis testadas foram obtidos com o uso do extratante D2EHPA em detrimento dos extratantes da família Cyanex. Observou-se também que dois fatores se destacam como determinantes na extração dos ETRs: (a) a concentração do orgânico e (b) a relação A/O (aquoso/orgânico). No entanto, acreditamos que mais testes deverão ser realizados com o extratante D2EHPA agora, com o objetivo de aperfeiçoar a separação dos dois elementos investigados.

4. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a COAM pela realização das análises químicas dos ensaios, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, a INB pela amostra de carbonato de Eu e Gd e ao CETEM pela oportunidade de trabalhar nesse projeto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, R.; MORAIS, C. Purification of rare Earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. **Minerals Engineering** **23** 536-540, 2010.
- GUPTA, C. K.; MUKHERJEE T. K. **Hydrometallurgy in extraction processes volume 2**, 1 edition, Boca Raton, Boston, 1990.
- MORAIS, C.; CIMINELLI, C. Recovery of europium by chemical reduction of a commercial solution of europium and gadolinium chlorides. **Hydrometallurgy** **60**, 247-253, 2001.
- MORAIS, C.; CIMINELLI, C. Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium (III) and gadolinium (III). **Minerals Engineering** **20**, 747-752, 2007.
- SATO, T. Liquid Extraction of Rare-Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds. **Hydrometallurgy** **22**, 121-140, 1989.