

o aumento da concentração do európio em soluções, ou mesmo viabilizar aplicações técnicas comerciais.

BIBLIOGRAFIA

1. BALZANI, V., SCANDOLA, F. Chemistry and light. Part I: photochemistry, a new dimension of chemistry. *Quimica Nova*, V.19, n.5, 1996, p.542-548.
2. DOUGLAS, D.C., YOST, M. Photochemical reduction of water by Europium(II) ion, and the magnetic susceptibilities of Europium(II) and (III) ions. *Journal of Chemical Physics*, 1949. p.1345.
3. O'DRISCOLL, M. Rare earths: enter the dragon. *Industrial Minerals*. 1988. p.21-55.
4. HIRAI, T., KOMASAWA, I. Separation of Eu from Sm/Eu/Gd mixture by photoreductive stripping in solvent extraction process. *American Chemical Society*, v.34, 1995. p.237-243.
5. SHASTRI et al. Development of a photochemical route for upgrading Europium from aqueous lanthanide mixtures. *Materials Science Forum*, v.30, 1988. p.37-50
6. DONOHUE, T. Photochemical separation of Europium from lanthanide mixtures in aqueous solution. *Journal of Chemical Physics*, v.67, n.11, 1977. p.5402-5404.

Extração por Solventes de Érbio

Alexandra Lauro de Paiva

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Paulo Sergio Moreira Soares

Orientador, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc.

RESUMO

É notável o crescente interesse por elementos terras-raras (ETR) nos últimos anos; sempre associado a aplicações de última geração. A separação individual dos ETR é bastante dificultada devido à grande similaridade das estruturas atômicas e conseqüentemente de suas propriedades químicas. Este trabalho apresenta um estudo preliminar, buscando a definição do extratante mais adequado para a separação do érbio, envolvendo a extração por solventes.

1. INTRODUÇÃO

O érbio está localizado na série dos lantanídeos, elementos de número atômico entre 57 e 71, também denominados elementos de terras-raras (ETR), na Classificação Periódica dos Elementos. Com número atômico igual a 68, o érbio apresenta o orbital *4f* semipreenchido com 12 elétrons.

Assim como os outros ETR, a ocorrência do érbio na natureza se dá sob a forma de diversos minerais, como a euxenita, a monazita (0,05% Er_2O_3), a gadolinita (4% Er_2O_3) e a xenotima (5,9% Er_2O_3), sendo estas duas últimas, do ponto de vista econômico, suas mais importantes fontes (1).

Dentre as várias aplicações desse elemento, pode-se destacar sua utilização como corante em materiais ópticos e de revestimento cerâmico, devido à coloração avermelhada de seu óxido, em equipamentos de *lasers* para uso médico e em telecomunicações no aumento da capacidade de transmissão de sinais através de fibras ópticas (2).

A partir de seus minérios, os ETR, dentre eles o érbio, são classicamente obtidos como uma mistura, por processos hidrometalúrgicos, e individualmente separados por extração por solventes, ou troca iônica. Dentre os métodos de separação, o de extração por solventes se destaca. Hoje, praticamente a totalidade dos metais de terras-raras são assim produzidos em escala comercial.

O processo de extração por solventes consiste no contato, único ou múltiplo, por agitação, de uma fase orgânica (solvente) com uma fase aquosa contendo um soluto que se deseja extrair, ocorrendo a passagem seletiva deste soluto para a fase orgânica.

Para um extratante do tipo catiônico, como os empregados neste trabalho, a reação de extração pode ser representada por (3, 4):



A reextração se dá com o deslocamento do equilíbrio da reação representada pela equação [1] para a esquerda, através do contato da fase orgânica carregada com uma fase aquosa de acidez maior que aquela empregada na etapa de extração.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo comparativo preliminar acerca da aplicação de dois extratantes organofosforados ácidos para separação de érbio, através de extração por solventes.

3. METODOLOGIA

Os dois extratantes selecionados para este estudo preliminar são o ácido 2 etil-hexil fosfônico mono 2 etil-hexil éster (R-(RO)PO.OH, onde R = C₄H₉CH(C₂H₅)CH₂), comercialmente denominado Ionquest 801, de fabricação da *Albright Wilson Inc.* e o ácido bis (2, 4, 4-trimetil-pentil) fosfínico (R₂PO.OH, onde R = CH₃C(CH₃)₂CH₂CH(CH₃)CH₂), comercializado sob a marca Cyanex 272, produzido pela *Cyanamid Canada Inc.* Para ambos, utilizou-se como diluente o isododecano comercial. As soluções

de solvente na concentração 1,0 mol/L foram utilizadas no preparo de outras, com diferentes concentrações para teste.

O meio clorídrico foi o escolhido, e a solução sintética de Er³⁺ foi preparada através do tratamento do óxido de érbio de pureza superior a 99,9%, fabricado pelo *Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals* (República Popular da China). Empregou-se ácido clorídrico 6,0 mol/L para o preparo. A solução obtida de 4,5 g/L de érbio foi ajustada para pH final 2,0 e utilizada para preparo da alimentação aquosa dos ensaios.

Foram estudados os efeitos do tempo de contato (1 a 15 minutos), concentração de extratante (0,125 a 1,0 mol/L), e acidez da fase aquosa inicial (0,0166 a 0,0664 mol/L).

Todos os testes foram realizados sob a forma de batelada, à temperatura ambiente, em funis de separação de vidro tipo Pyrex com capacidade de 60 mL e razão volumétrica de fases constante, igual a 1,0. O agitador utilizado possui um dispositivo que permite o controle da frequência de oscilação, que foi mantida constante. Os funis foram agitados durante 15 minutos e, após a agitação, a dispersão foi deixada em repouso por 15 minutos para decantação. Após a separação, o solvente carregado e a fase aquosa após a extração (refinado) foram filtrados e recolhidos isoladamente. Para os testes de saturação do solvente, no qual havia a necessidade de contatos sucessivos sobre a mesma fase orgânica, esta era mantida no interior do funil após cada contato, e uma nova fase aquosa era adicionada para o contato subsequente, e assim, sucessivamente, até o término do ensaio. Os testes de cinética foram realizados com tempos de contato variáveis e não houve repouso após o contato. As fases foram separadas e filtradas imediatamente após a separação visual das mesmas.

O teor de érbio nas fases aquosas de alimentação e equilíbrio foi determinado por espectrofotometria de plasma indutivamente acoplado (Plasma ICP/AES) e os níveis de acidez de ambas foram determinados por titulação com hidróxido de sódio, empregando indicador misto de alaranjado de metila/azul de metileno. As concentrações de érbio nas fases orgânicas foram obtidas por balanço de massa. Os resultados foram expressos com base nos valores de percentual de extração e concentração da fase orgânica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro teste realizado foi o de cinética, com o objetivo de definir o tempo de contato necessário para a extração.

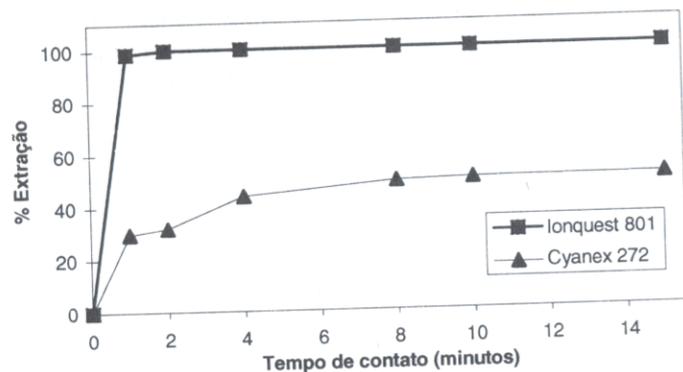


Figura 1 - Variação do percentual de extração de érbio ao longo do tempo. [Extratante] = 1,0 mol/L
Fase aquosa inicial: $[Er^{3+}] = 4,5 \text{ g/L}$; $[H^+] = 0,0664 \text{ mol/L}$

De acordo com a Figura 1, nota-se que ambos os extratantes atingiram o equilíbrio em termos práticos com um tempo inferior a 10 minutos. Foi possível verificar também que, para esse caso, o extratante lonquest 801 apresenta uma cinética mais favorável que o Cyanex 272, pois alcança a extração máxima em menor tempo. O primeiro atingiu seu máximo com menos de 2 minutos de contato, enquanto o segundo após 8 minutos. Para as condições experimentais, a diferença no percentual de extração entre estes dois extratantes, favorável ao lonquest 801, foi maior que 50%, após 15 minutos de contato.

A Figura 2 mostra o efeito da acidez inicial da fase aquosa e da concentração do extratante lonquest 801, no percentual de extração do érbio.

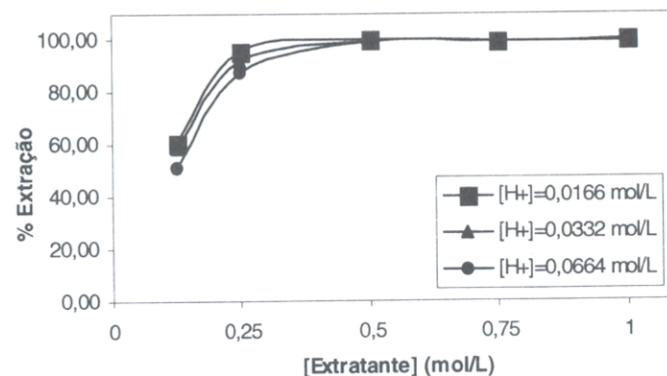


Figura 2 - Efeito da acidez e da concentração do extratante lonquest 801 no percentual de extração de érbio
Fase aquosa inicial: $[Er^{3+}] = 4,5 \text{ g/L}$

Constatou-se que o percentual de extração segue uma relação diretamente proporcional, não linear, com a concentração de extratante até a saturação do mesmo, onde o aumento na sua concentração não mais influi, visto que o 100% de extração foi atingido. Também foi possível observar que, para valores mais baixos de acidez, o percentual de extração foi maior, apesar da variação não ter sido muito significativa.

Através da Figura 3, pode-se verificar o efeito causado pela variação da acidez inicial da fase aquosa e da concentração do extratante Cyanex 272, no percentual de extração do érbio.

Tendo em vista os resultados apresentados pela Figura 3, muitas considerações feitas para a Figura anterior também são válidas aqui, como a relação diretamente proporcional, não linear, entre o percentual de extração e a concentração de extratante e o efeito da acidez na extração.

Através dessa Figura, pode-se melhor visualizar que, em menores concentrações de $[H^+]$, o percentual de extração é maior.

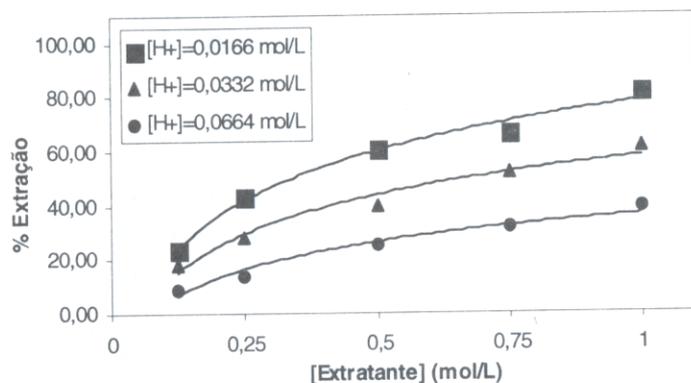


Figura 3 - Efeito da acidez e da concentração do extratante Cyanex 272 no percentual de extração de érbio
Fase aquosa inicial: [Er³⁺] = 4,5 g/L

Também se observa que o crescimento das curvas tende a um patamar, no qual é atingido o máximo de extração desse reagente para as condições ensaiadas. Uma particularidade desse extratante é a sua maior sensibilidade em relação à variação da acidez que a observada para o extratante lonquest 801. Esta sensibilidade é maior em níveis de acidez mais baixos. Assim, observa-se que, no intervalo de valores de acidez de 0,0166 a 0,0332 mol/L, o ganho relativo ao percentual de extração foi de aproximadamente 59%, enquanto entre 0,0332 e 0,0664 mol/L foi de 32%.

Na Figura 4 é possível verificar a concentração de érbio acumulado na fase orgânica, após cada contato.

Através da Figura, constata-se que o extratante lonquest 801 carrega-se mais que o extratante Cyanex 272 com um número menor de contatos.

Ambos os reagentes apresentaram turvação, com posterior precipitação do composto metal-orgânico durante o ensaio.

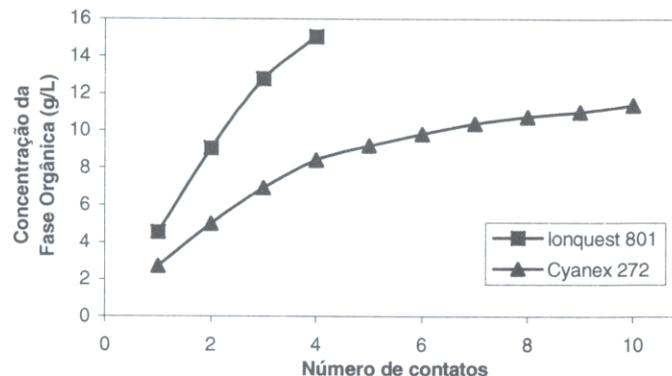


Figura 4 - Concentração de érbio na fase orgânica acumulada a cada contato. [Extratante] = 0,5 mol/L
Fase aquosa inicial: [Er³⁺] = 4,5 g/L; [H⁺] = 0,0166 mol/L

Para o extratante lonquest 801, a turvação ocorreu no terceiro contato e a precipitação ocorreu no quarto, enquanto que para o extratante Cyanex 272 estes fatos ocorreram no sétimo e no nono contato, respectivamente.

De acordo com a equação [1], o ponto de carga teórico dos extratantes é igual a 0,083 mol/L de érbio. Entretanto, este valor não chegou a ser atingido por nenhum dos dois, visto que a precipitação mencionada ocorreu antes desse ponto ser atingido. O extratante atinge seu máximo de carga, do ponto de vista prático, quando a precipitação ocorre, uma vez que ela não é desejável em um circuito de extração por solventes. O extratante lonquest 801 atingiu essa condição com 90% ([Er³⁺]=0,076 mol/L) do máximo teórico, enquanto que o extratante Cyanex 272 com 75% ([Er³⁺]=0,062 mol/L).

Os experimentos realizados denotaram uma maior eficiência aparente do reagente lonquest 801 em relação ao Cyanex 272 para a etapa de extração do érbio. Evidentemente, uma avaliação mais completa da aplicação desses reagentes somente poderá ser feita após a realização de ensaios de reextração.

O desempenho de extratantes organofosforados ácidos é fortemente influenciado por sua estrutura molecular e propriedades (3). Assim, afetam o percentual de extração, entre

outros, principalmente o comprimento e grau de ramificação de sua cadeia carbônica, sua natureza mais ou menos ácida e sua partição entre as fases aquosa e orgânica (5).

Entende-se aqui que a diferença de desempenho observada é principalmente o resultado da combinação desses fatores, dentre outros, que deverão ser objeto de avaliação em trabalho futuro.

5. CONCLUSÃO

Os ensaios realizados permitiram concluir quanto a superioridade de extração do ácido 2 etil-hexil fosfônico mono 2 etil-hexil éster (lonquest 801), sobre o ácido bis (2, 4, 4-trimetil-pentil) fosfônico (Cyanex 272), nas condições ensaiadas.

Uma avaliação mais completa da aplicação dos reagentes em questão somente poderá ser feita com a realização de ensaios de reextração.

BIBLIOGRAFIA

1. GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Rare earths-their preparation and applications, Indian Journal of Technology, V.28, Jun-Ago, pp. 247-258, 1990.
2. KAPLAN, S. Rare earths: worldwide markets, applications, technologies, Business Communications Company. 1989.
3. RITCEY, G. M., ASHBROOK A. W. Solvent extraction principles and applications to process metallurgy-Part I, Amsterdam: Elsevier, 1984.
4. MIRANDA Jr., P, SOARES, P. S. M. Ensaio para extração por solventes de lantanídeos com ácido fosfônico. In: XVIII Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo. Publicação ACIESP, n.89, p.201-207, 1994.
5. MARCUS, Y., KERTES, A. S. Ion exchange and solvent extraction of metals complexes. London: Wiley-Interscience, 1969.

Estudo de Rotas Alternativas para Beneficiamento dos Fosfatos Brasileiros

Marcia Sequeira Conte

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Themis Carageorgos

Orientadora, Engenharia Química, Ph.D

Francisco E. Lapido Loureiro

Co-orientador, Engenheiro Geólogo, Ph.D

RESUMO

O método tradicional, via ácido sulfúrico, para obtenção de fertilizantes fosfatados ocasiona uma série de problemas de cunho ecológico e econômico. No presente estudo propõe-se, como rota alternativa, a lixiviação da rocha fosfática com o ácido nítrico, visando não só a produção de fertilizantes mas também a recuperação dos elementos de terras-raras.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e, por conseqüência, a necessidade de se aumentar as áreas de plantio e incrementar o rendimento da produção agrícola, em uma economia globalizada altamente competitiva, vem exigindo o crescente emprego de fertilizantes.

No Brasil, o constante avanço das fronteiras agro-pecuárias tem exercido forte pressão nesse sentido. Novos complexos minero-industriais serão certamente implantados junto das áreas mineiras e dos grandes centros consumidores. Há forte tendência para que a produção de fertilizantes fosfáticos se concentre junto dos depósitos de rochas fosfáticas (1). No Brasil, a rocha fosfática pode ser solubilizada no interior do país, e, por contar com a proximidade do mercado consumidor, seu preço final, mesmo sem os descontos trazidos pela otimização, é compatível com o das rochas importadas, nas mesmas condições geográficas de solubilização (2).