

ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE GADOLÍNIO E EURÓPIO EM MEIO CLORÍDRICO

Frank da Silva Braga

Aluno de Graduação da Química Industrial 3º período, UFRJ

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

fbraga@cetem.gov.br

Bianca de Souza Manhães Valverde

Orientadora, Química, M.Sc.

bianca@eq.ufrj.br

Marisa Nascimento

Co-orientadora, Eng. Química, D.Sc.

marisa@cetem.gov.br

Abstract

The present work has the objective to study the rare earths (RE) Gd and Eu separation by solvent extraction, using organophosphorus extractants mixtures with a kind of pyrazolone. Chloride solutions of Gd and Eu were prepared from a Gd and Eu carbonate provided by Indústrias Nucleares do Brasil (INB). It was studied different variables as extractant nature, molar ratio of pirazolona and pH variation. The quantitative chemical analysis of RE were made by ICP . The results show the mixtures effect and pH values, on % extraction and synergistic coefficient . From partial results it will be realized the selection of extractants pair to accomplishment of future works with objective the separation Gd-Eu optimization by solvent extraction. The study of synergistic effect has been very interesting when it comes to improvement of selectivity in this study.

Keywords: solvent extraction, synergistic effect, rare-earths.

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo estudar a separação dos elementos de terras-raras (TR) európio e gadolínio através da extração por solventes (SX) utilizando misturas de extratantes organofosforados com um tipo de pirazolona. Soluções clorídricas de Gd e Eu foram preparadas a partir de um carbonato de Gd e Eu fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Foram estudados diferentes parâmetros como a natureza dos extratantes, fração molar de pirazolona nas misturas e a variação de pH. As análises químicas quantitativas das TR foram realizadas por ICP (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado). Os resultados mostram o efeito das misturas e dos valores de pH de trabalho sobre os valores de % de extração e nos coeficientes de sinergia. A partir dos resultados, ainda parciais, será possível selecionar o par extratante para realização de trabalhos futuros com o objetivo da otimização da separação Gd-Eu por SX. O estudo do efeito sinérgico tem se mostrado bastante interessante no que tange a melhoria da seletividade no tema de estudo.

Palavras chave: extração por solventes, efeito sinérgico, terras-raras.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras compõem o grupo dos lantanídeos, que têm número atômico entre 57 e 71 e podem ser divididos em três grupos: leves (La-Eu); médios (Sm-Gd); e pesados (Gd-Lu). (SHRIVER; ATKINS, 2008; XIE *et al.*, 2014). Desde 2010, devido ao aumento dos preços internacionais das TR e as cotas de exportação da China tem provocado a discussão sobre novos projetos relacionados a TR em todo o mundo e muitos trabalhos sobre a extração por solventes desses elementos estão sendo realizados (ANDRADE, 2013). O interesse pelo estudo do efeito sinérgico, que consiste em estudar o comportamento da extração frente a uma solução orgânica composta por dois extratantes, que podem ter a mesma natureza, ou de naturezas diferentes vem crescendo, melhorando, em alguns casos, a seletividade no processo de extração (LIAO, *et al.* 2009). Os óxidos desses elementos possuem diversas aplicações tendo um papel relevante para ciência de materiais. O óxido de európio pode ser usado na fabricação de cristal líquido para televisores, já o gadolínio é usado para realçar imagens de ressonância magnética, podendo também ser usado em ligas metálicas. Ambos possuem alto valor comercial. No processo de extração há a troca de cátions entre a fase aquosa e a orgânica, caracterizando a principal reação desse processo.

Neste trabalho o efeito sinérgico foi estudado utilizando três extratantes organofosforados, D2EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico), CYANEX 272 (ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico), P507 (ácido monoetilhexilfosfônico), em conjunto com um tipo de pirazolona (1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona- HPMBP) como um agente quelante. Pode-se observar na Figura 1 a estrutura dos três extratantes organofosforados, onde as mesmas se diferem no número de átomos de oxigênio presentes nas moléculas. A presença de mais átomos de oxigênio vizinhos ao grupo hidroxila aumenta a acidez da molécula, tornando o extratante mais forte, neste caso, o D2EHPA, seguido pelo P507, com dois átomos de oxigênio próximos a hidroxila e o mais fraco dos três extratantes organofosforados, o CYANEX 272 (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

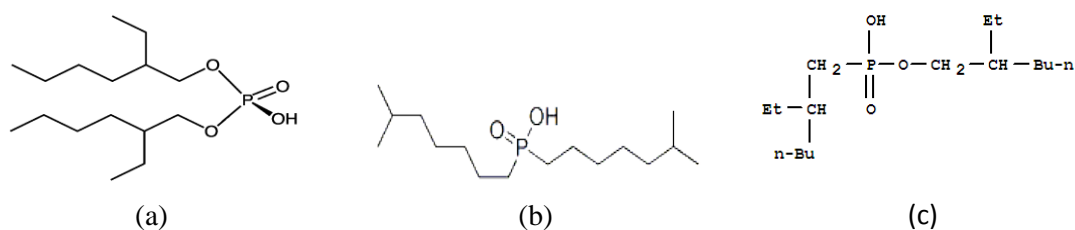


Figura 1: Estruturas químicas dos extratantes utilizados: (a) D2EHPA, (b) CYANEX 272 e (c) P507.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito sinérgico na extração por solventes dos elementos Eu e Gd utilizando três extratantes organofosforados, D2EHPA, CYANEX 272 e P507 e um tipo de pirazolona (HPMBP) como agente quelante, bem como estudar a influência de diferentes parâmetros como pH e fração molar do agente quelante.

3. METODOLOGIA

O licor de cloretos de Gd e Eu foi preparado, à quente, a partir de uma amostra de Carbonato de Gadolínio e Európio, cedido pela INB, por adição de HCl concentrado em excesso estequiométrico. Antes da adição do HCl fez-se 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, foi realizado o procedimento padrão de diluição da solução mãe para concentração $5 \times 10^{-3} \text{M}$. A fase orgânica foi preparada utilizando cada um dos três extratantes organofosforados - D2EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico) fornecido pela RHODIA; CYANEX 272 (ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico) fornecido pela Cytec; e P507 (ácido monoetilhexilfosfônico) fornecido pela LouyangInc - em conjunto com o agente quelante HPMBP fornecido pela Interprise Instrumentos Analíticos Ltda, variando a fração molar (X) de HPMBP

de 0 a 1 (de 0,1 em 0,1), utilizando solvesso, um hidrocarboneto aromático, fornecido pela QUIMESP, como diluente.

Os ensaios de extração foram realizados adicionando volumes de 25mL da solução aquosa e orgânica (totalizando 50 mL) em funis de separação de 250 mL colocados em um *shaker* de agitação recíproca por 15min em temperatura ambiente. Em seguida a mistura ficou em repouso por 40min até a separação total das fases. Realizou-se então a separação das fases, sendo a fase aquosa filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul para a remoção de resíduos de orgânico. A fase aquosa foi então enviada para análise em ICP (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado). Foram estudados três diferentes valores de pH 1,0; 2,5 e 3,0 e a fração molar de HPMBP variou de 0 à 1. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos em todos os ensaios realizados. Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentados os resultados de % de extração para as misturas D2EHPA-pirazolona, CYANEX 272-pirazolona e P507-pirazolona, nos pHs de trabalho iniciais de 1,0; 2,5 e 3,0 e nas Figuras 5, 6 e 7 são apresentados os coeficientes de distribuição (D) (definido pela razão entre as concentrações molares do metal da fase orgânica e aquosa no equilíbrio respectivamente) para Gd e Eu, nos pHs de trabalho para os três pares extratantes testados.

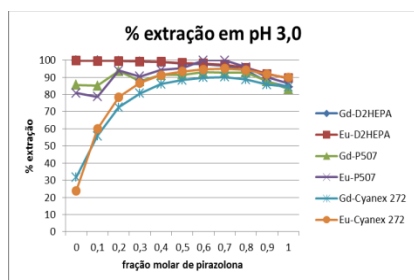


Figura 2: Efeito da fração molar de pirazolona na % de extração de Gd e Eu - pH 3,0.

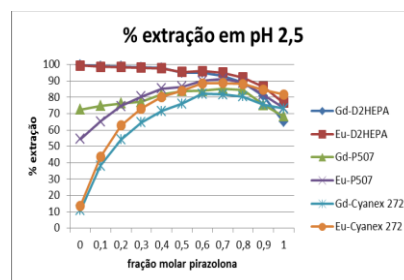


Figura 3: Efeito da fração molar de pirazolona na % de extração de Gd e Eu - pH 2,5.

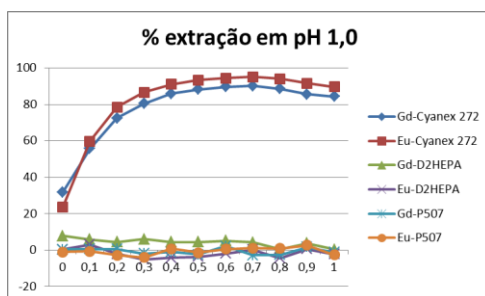


Figura 4: Efeito da fração molar de pirazolona na % de extração de Gd e Eu - pH 1,0.

É possível observar que a diferença nos valores de extração obedeceu às diferenças estruturais dos extratantes como discutido anteriormente. Também é possível verificar que um aumento do pH favoreceu um aumento da extração para os dois metais nos três extratantes. O efeito sinérgico pode ser avaliado através do seu coeficiente sinérgico (R) demonstrado na Equação 1, onde um efeito sinérgico é considerado positivo quando o valor do seu coeficiente é ≥ 1 (LIAO *et al.*, 2009).

$$R = \frac{D_{mistura}}{D_A + D_B} \quad (1)$$

Sendo A e B os extratantes de interesse.

O estudo com o D2EHPA mostrou um efeito sinérgico antagônico ($R < 0$) em todas as frações molares de HPMBP estudadas, resultado do alto poder de extração que este extratante tem, mascarando assim a ação sinérgica do segundo extratante. Já com relação ao P507 foi possível verificar um aumento no percentual de extração quando o P507 trabalhou em ação sinérgica com o HPMBP, obtendo R igual a 1,37 (Gd) e 2,62 (Eu), em pH 2,5 para $X=0,7$. Talvez esse efeito sinérgico possa ter sido verificado por conta da menor acidez desse extratante em relação ao D2EHPA. Para o CYANEX 272 foram obtidos valores de R de 1,61 (Gd) e 2,08 (Eu) em pH 3,0 e 1,54 (Gd) e 1,74 (Eu) em pH 2,5, ambos na mesma fração molar de 0,7 de HPMBP. O caráter menos ácido do CYANEX 272 possibilitou a verificação de um aumento nos percentuais de extração com o aumento da fração molar de HPMBP até um valor de 0,7 em todos os valores de pH estudados, havendo uma diferença significativa nos valores de extração em pH 1,0, aumentando de cerca de 23% (Eu) e 31% (Gd) para 95% (Eu) e 90% (Gd). Os demais pares extratantes testados não apresentaram efeito de extração significativo. Já para o P507 houve um aumento nos percentuais de cerca de 20% para o Gd e 40% para o Eu em pH 2,5. Não houve variação significativa nos percentuais de extração para o estudo com o D2EHPA em nenhum dos pHs estudados.

Considerando que as maiores variações nos valores de percentuais de extração com a adição da HPMBP foi utilizando o CYANEX 272 e o P507, estes resultados foram então plotados em termos do coeficiente de distribuição (D) e encontram-se nas Figuras 5, 6 e 7.

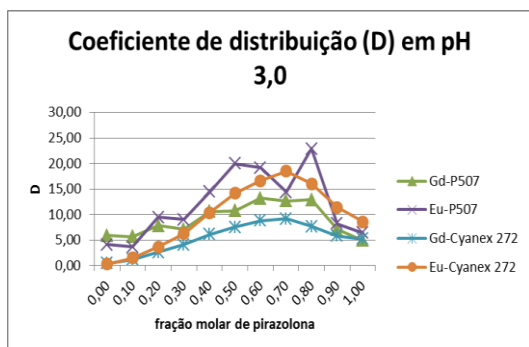


Figura 5: Efeito da fração molar de pirazolona no coeficiente de distribuição de Gd e Eu - pH 3,0.

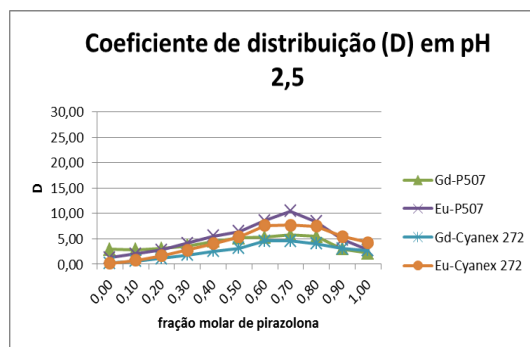


Figura 6: Efeito da fração molar de pirazolona no coeficiente de distribuição de Gd e Eu - pH 2,5.

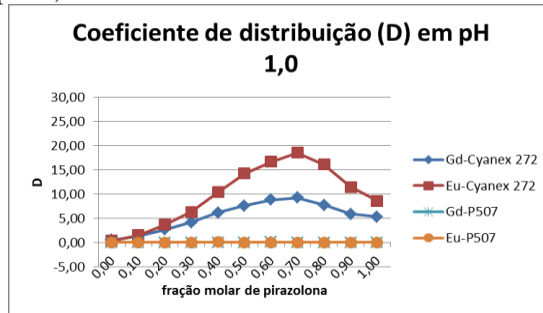


Figura 7:- Efeito da fração molar de pirazolona no coeficiente de distribuição de Gd e Eu - pH 1,0.

O valor do coeficiente de distribuição (D), que mede a capacidade que um extratante tem em retirar um metal da fase aquosa, aumentou consideravelmente quando comparado aos valores obtidos nos ensaios sem a presença de HPMBP ($X=0$), sendo este aumento mais pronunciado nos ensaios com CYANEX 272 como pode ser observado nas Figuras 5, 6 e 7. Apesar da limitação desse dado, que depende de outros fatores como temperatura, pH entre outros, o valor de D indica a facilidade de um metal em ser extraído por um determinado extratante, mostrando um bom resultado nestes ensaios iniciais. Os fatores de separação (F) (definido pela razão entre dois coeficientes de distribuição de um par de TRs estudado) obtidos para cada extratante nos

pHs de trabalho foram dispostos na Tabela 1. Pode-se observar que os maiores valores de F foram obtidos utilizando o par HPMBP-CYANEX 272.

Tabela 1: Fator separação (F).

Fração molar de pirazolona	pH 1,0			pH 2,5			pH 3,0		
	F- D2HEPA	F- P507	F- Cyanex 272	F- D2HEPA	F- P507	F- Cyanex 272	F- D2HEPA	F- P507	F- Cyanex 272
0	-0,05	0,00	7,27	0,68	0,45	0,56	0,72	0,70	0,70
0,1	-0,13	-1,82	1,87	0,72	0,71	1,28	0,75	0,65	1,18
0,2	-0,39	2,79	3,09	0,74	0,89	1,42	0,94	1,21	1,38
0,3	-0,70	2,10	3,28	0,88	1,14	1,53	1,20	1,27	1,52
0,4	-0,86	-1,93	2,58	0,89	1,23	1,57	1,06	1,37	1,69
0,5	-0,69	0,49	2,16	1,08	1,25	1,69	1,24	1,86	1,87
0,6	-0,46	0,24	9,05	1,27	1,63	1,67	1,21	1,45	1,89
0,7	-0,09	-0,80	2,66	1,38	1,81	1,68	1,32	1,13	2,01
0,8	-3,88	-0,43	3,12	1,44	1,53	1,83	1,37	1,77	2,08
0,9	0,12	2,87	1,62	1,51	1,60	1,76	1,61	1,17	1,96
1,0	-5,76	1,09	2,20	1,85	1,27	1,57	1,33	1,30	1,63

5. CONCLUSÕES

Apesar dos maiores valores de extração terem sido obtidos com o uso do extratante D2HEPA em detrimento dos extratantes CYANEX 272 e P507, a influência da pirazolona, ou seja, o efeito sinérgico foi melhor sentido com o CYANEX 272 para a fração molar 0,7 bem como o fator de separação, na fração molar em questão, quando comparado aos outros dois extratantes estudados. Observou-se também que a variação do pH teve forte influência na extração dos dois elementos

6. 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 Gd e Eu e ao CETEM pela oportunidade de trabalhar nesse projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, R.H.P. Sumário Mineral 2013, **Departamento Nacional de Produção Mineral** p.88-89. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9006> Acesso em: 20 de maio de 2015.
- LIAO, W., ZHOU, W., TONG, S., SONG, N., JIA, Q., Solvent extraction of rare earths from chloride medium with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5 and sec-octylphenoxyacetic acid, **Separation and Purification Technology**, v. 69. p.97-101, 2009
- RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., Solvent Extraction – Principles and applications to process metallurgy. v. I e II, **Elsevier Science Publishers**, 1984.
- SHRIVER, D., ATKINS, P., **Química Inorgânica**, 4ª ed., Porto Alegre: Bookman; 2008.
- XIE, F., ZHANG, T.A.; DREISINGER, D., DOYLE, F., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions, **Minerals Engineering**, 2014;56; 10-28.