

OBTENÇÃO DE DISPRÓSIO PRESENTE NUMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

OBTENTION OF DISPROSIUM FROM A MIXTURE OF HEAVY RARE EARTHS BY THE SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE

Renata Maria de Freitas

Aluno de Graduação de Engenharia Química 7º período, UNIGRANRIO
Período PIBIC/CETEM: março de 2017 a julho de 2017
rfreitas@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

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

RESUMO

O crescente consumo dos elementos de terras raras (ETRs) mostra que estes são importantes na economia do país, tornando-se indispensável o conhecimento da produção dos ETRs. Uma técnica muito utilizada na separação dos ETRs é a extração por solventes, onde algumas variáveis como o pH, a concentração e o tipo de extratante influenciam na separação destes elementos. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de disprósio presente numa mistura de terras-raras, avaliando as diferentes condições de extração e verificando a influência das variáveis no processo. Para a análise dos resultados obtidos da extração foram utilizados o Diagrama de Pareto e o gráfico de superfície de resposta. De acordo com os resultados obtidos, o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração de Ho e sobre o fator de separação (β) de Ho/Dy. Verificamos que as melhores condições de extração do Ho e separação de Ho/Dy são em faixas mais altas de pH e concentração de extratante, onde o melhor tipo de extratante empregado nesta técnica foi o P507.

Palavras chave: Extração por solventes, Extratantes organofosforados, Elementos de Terras-Raras, Disprósio.

ABSTRACT

The increasing consumption of rare earth elements (REEs) shows that these are very important in the country's economy, making it essential to know the production of REEs. A technique widely used in the separation of REEs is solvent extraction, where some variables such as pH, concentration and extractant type influence the separation of these elements. The objective of this work is to obtain dysprosium present in a mixture of rare earths, evaluating the different extraction conditions and verifying the influence of the variables in the process. For the analysis of the results obtained from the extraction, the Pareto Diagram and the response surface graph were used. According to the results obtained, the pH and concentration of the extractant have a positive effect on the extraction of Ho and on the separation factor (β) of Ho / Dy. Verifying that the best Ho extraction conditions and Ho/Dy separation are in higher pH and extractant concentration ranges, where the best type of extractant used in this technique is P507.

Keywords: Solvent Extraction, Organophosphorus Extractors, Rare Earth Elements, Dysprosium.

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse pelos elementos terras-raras (ETRs) tem sua raiz no elevado número de aplicações na indústria de alta tecnologia. Eles são usados, na produção de catalisadores, supercondutores, ímãs permanentes, laser e cerâmicos finos. (VASCONCELLOS *et al.*, 2006). Estes elementos são encontrados na natureza em diferentes minerais como a monazita, bastnaesita e xenotima, e para sua separação podem-se utilizar várias técnicas, sendo a técnica de extração por solventes a mais amplamente utilizada devido a sua simplicidade, aplicabilidade em várias faixas de concentração e devido à pureza dos produtos (MCLELLAN *et al.*, 2013).

O sucesso dos processos de separação de ETRs por extração por solventes depende da escolha correta das condições do processo de separação. As variáveis mais importantes na separação são o extratante escolhido, a concentração dele e o pH da solução de alimentação. Nos últimos anos temos estudado a separação dos ETRs leves empregando a técnica de extração por solventes e utilizando extratantes organofosforados ácidos.

Hoje em dia, no CETEM, estamos estudando a separação dos ETRs médios e pesados presentes em uma solução de ETRs proveniente da lixiviação de monazita e este trabalho faz parte desse esforço.

2. OBJETIVOS

Avaliar a influência do tipo de extratante, pH da solução de alimentação e concentração do extratante sobre a separação do disprósio presente numa mistura de elementos de terras-raras a partir da extração por solventes. Utilizando a ferramenta de planejamento fatorial que permitirá uma avaliação simultânea do efeito destas variáveis em um número reduzido de experimentos, definindo a melhor condição de separação do disprósio do resto dos ETRs pesados.

3. METODOLOGIA

Os ensaios de extração foram realizados a partir do licor sintético contendo 6,1g/L de Dy₂O₃ e 22,6 g/L de Ho₂O₃. O preparo deste foi realizado à quente através da adição de HCl com excesso estequiométrico de 10%. Antes da adição do HCl foi feita uma pasta da mistura destes óxidos com adição de um pouco de água destilada. A adição de HCl à pasta foi realizada aos poucos e em uma chapa de aquecimento. Depois de solubilizados os óxidos o aquecimento foi mantido a fim de reduzir o volume ácido em excesso utilizado. Posteriormente, o licor sintético foi transferido para um balão volumétrico e avolumado com água destilada.

Os sistemas extratantes utilizados foram soluções de três ácidos organofosforados, D₂EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico), P507 (ácido di(2-etil-hexil) fosfônico), e Cyanex.272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), em diferentes concentrações em isoparafina 17/21. Foi usado um planejamento experimental de duas variáveis e três níveis. O número de ensaios deste Planejamento foi $3^2 = 9$ mais 3 ensaios no ponto central totalizando 12 ensaios. As concentrações dos extratantes usadas foram 12%, 17% e 22% (v/v) e os níveis de pH escolhidos foram 1,0, 2,0 e 3,0 para os ensaios com P507 e Cyanex 272. Para os ensaios com D₂EHPA os níveis de pH escolhidos foram 0,5, 1,0 e 1,5.

Os ensaios de extração foram realizados utilizando-se 20 mL de solução aquosa e a mesma quantidade de solução orgânica em frascos vedados e agitados 20 min em uma mesa agitadora a uma velocidade de agitação de 270 rpm. Para a total separação das fases aguardou-se 20 minutos e se separaram as duas fases a partir da filtração da mistura em papel de filtro do tipo IPS. A quantificação analítica dos ETRs presentes nas soluções aquosas foi realizada por espectrometria UV-Vis. A absorvância do Ho foi determinada em 537 nm e a do Dy em 807 nm. Enquanto os ETRs nas soluções orgânicas foram determinados por diferença.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio com D₂EHPA são apresentados nas Figuras 1, 2, 3 e 4, a seguir.

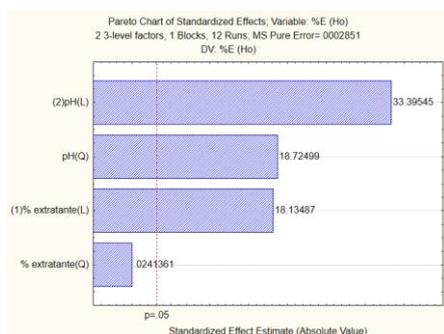


Figura 1: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre a extração de Ho.

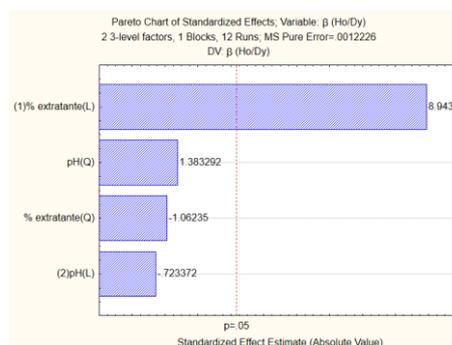


Figura 2: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

A Figura 1 mostra que na extração de Hólmio empregando o extratante D₂EHPA, o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração, sendo o efeito do pH um pouco mais significativo nessas condições. O resultado deste Diagrama de Pareto condiz com a superfície de resposta sobre a extração de Ho, Figura 3. Já a Figura 2 mostra que, o maior efeito positivo é da concentração de extratante sobre o β de Ho/Dy, sendo a magnitude desse efeito confirmada na superfície de resposta, Figura 4.

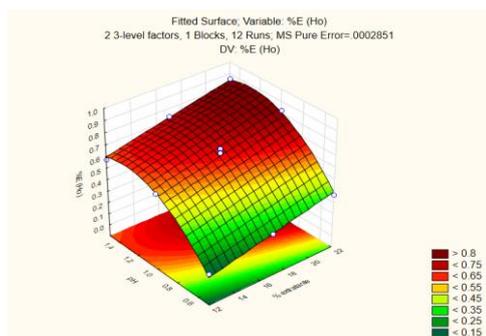


Figura 3: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre a extração de Ho.

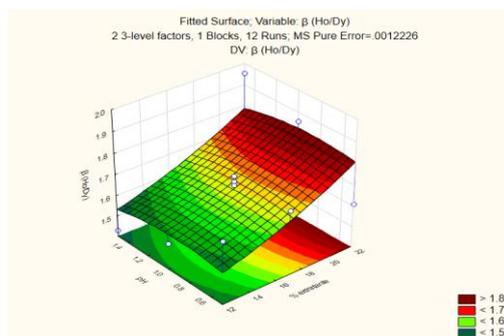


Figura 4: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

Os resultados do ensaio com P507 são apresentados nas Figuras 5, 6, 7 e 8. Avaliando os resultados da extração na extração de Hólmio utilizando o extratante P507, onde as variáveis são a concentração de extratante e o pH, verifica-se na Figura 5 que o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração, sendo o efeito da concentração do extratante mais significativo nessas condições. Esse resultado condiz com a superfície de resposta, Figura 7, já que as maiores extrações de Ho são obtidas em maiores concentrações de P507 e maiores níveis de pH.

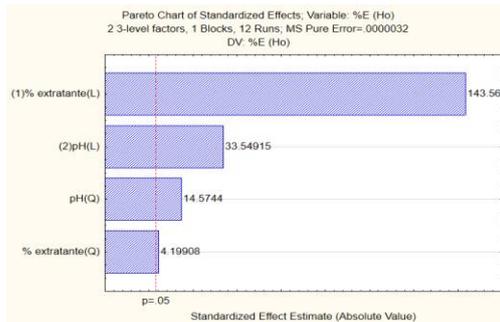


Figura 5: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre a extração de Ho.

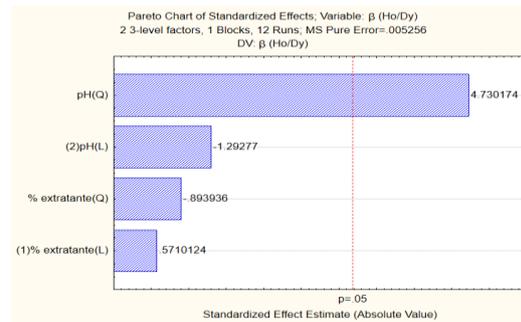


Figura 6: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis sobre o fator de separação de Ho/Dy, Figura 6, mostra que, o maior efeito é do pH sobre o β de Ho/Dy. Este efeito é positivo da componente quadrática do pH, indica que quanto maior os seus níveis, maior é o β de Ho/Dy, o que é confirmado na superfície de resposta, Figura 8.

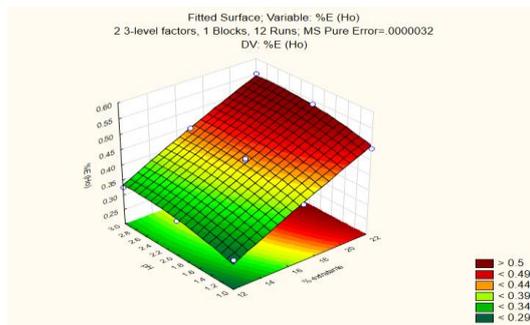


Figura 7: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre a extração de Ho.

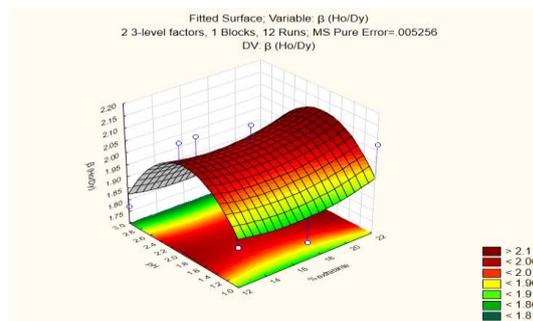


Figura 8: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

Os resultados do ensaio com Cyanex 272 são expressos nas Figuras 9, 10, 11 e 12, a seguir.

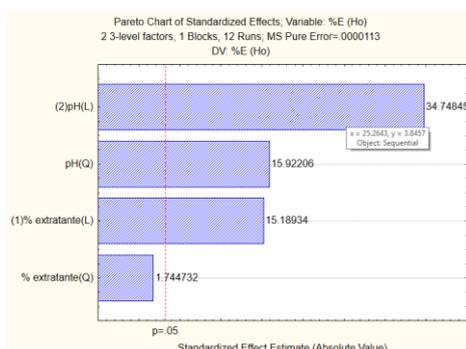


Figura 9: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre a extração de Ho.

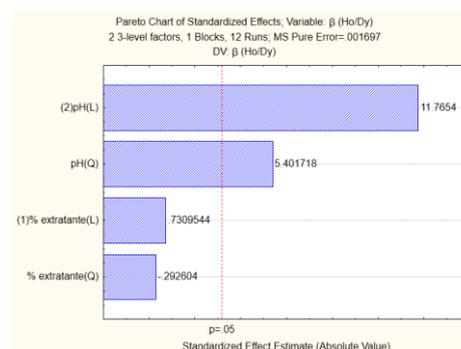


Figura 10: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

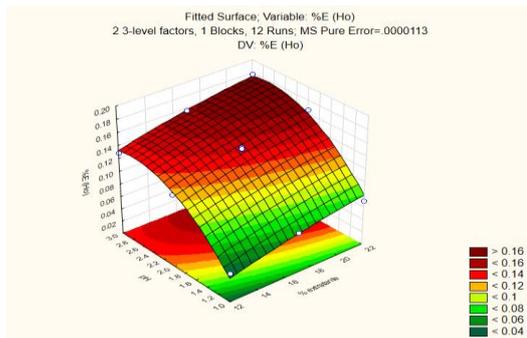


Figura 11: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre a extração de Ho.

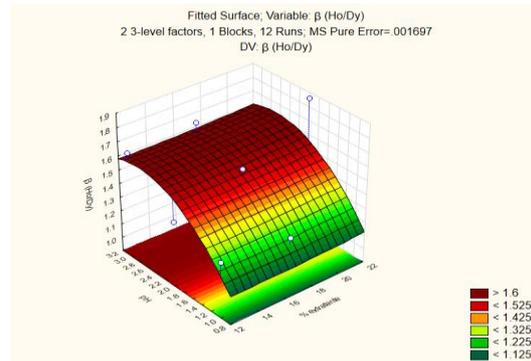


Figura 12: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

O resultado da extração de Hólmio utilizando o Cyanex 272 como extratante, Figura 9, mostra, que assim com o D₂EHPA, o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração, sendo a magnitude do efeito pH um pouco mais significativo nessas condições. A superfície de resposta sobre extração do Ho, Figura 11, condiz com o resultado obtido pelo diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre a extração de Ho. A Figura 10 mostra que o maior efeito sobre o fator de separação de Ho/Dy quando o extratante é o Cyanex 272 é do pH. Esse efeito positivo do pH sobre β de Ho/Dy, condiz com o resultado da superfície de resposta, Figura 12.

Ao comparar os resultados dos extratantes utilizados, observou-se que o D₂EHPA apresentou as maiores extrações de Ho e o P507 apresentou a melhor seletividade em relação às extrações. Visto que o D₂EHPA em pH 1,5 e com o extratante a 22%, extraiu 86,1% de Ho com um fator de separação 1,95. No caso do P507 extraiu-se 54% de Ho tendo um fator de separação 2,08, em pH 2,0 e extratante a 22%. Além disto, o Cyanex 272 nas mesmas condições que o P507 extraiu 16,5% de Ho tendo um fator de separação 1,86.

5. CONCLUSÕES

Foi possível avaliar a influencia do tipo de extratante e concentração deste, assim como o pH da solução de alimentação na separação do disprósio presente numa mistura de elementos de terras-raras utilizando a técnica de extração por solventes. Verificamos que os resultados obtidos são coerentes com o esperado, onde o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração de Ho, ou seja, melhores as condições de extração do Ho e separação de Ho/Dy foram obtidas em faixas mais altas de pH e concentração de extratante. Além disso, o tipo de extratante também foi significativo no processo de separação e extração, onde o melhor extratante analisado é o P507, visto que ele apresentou a melhor seletividade.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica ao CETEM pela oportunidade e ao meu orientador Ysrael Marrero Vera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MCLELLAN, B.C. Sustainability of Rare Earths - An overview of the state of knowledge. Minerals, v. 3, p. 304 – 317, 2013
- VASCONCELOS, M. Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras-raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras-raras ítricas. 2006, 1p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.