

Estudo de técnicas hidrometalúrgicas para produção de compostos de terras-raras.

Study of hydrometallurgical techniques for production of rare earth element compounds.

Frank da Silva Braga

Bolsista PCI, Técnico em Química.

Ysrael Marrero Vera

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

A obtenção dos elementos terras-raras (ETRs) constitui uma tarefa complicada de se realizar devido principalmente à dificuldade em separar e purificar os elementos. A extração por solventes usando ácidos organofosforados é a técnica mais empregada para separar os ETRs. Com o intuito de aumentar a seletividade e a separação e evitar a prática da saponificação do extratante, vem sendo estudado o uso de agentes complexantes, como os ácidos orgânicos fracos de baixo peso molecular e biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar a separação dos elementos terras-raras Gd e Eu, empregando a técnica de extração por solventes a partir de uma solução clorídrica e utilizando o extratante organofosforado éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507). Foram realizados ensaios utilizando o P507 sem saponificar; saponificado; e adicionando ácido láctico à fase aquosa antes da extração. Foi usada a ferramenta estatística do Planejamento Fatorial Experimental para estudar o efeito sobre a extração e separação dos ETRs das variáveis: concentração de extratante, pH inicial da alimentação, grau de saponificação e concentração de ácido láctico. As maiores extrações de Gd foram obtidas com o uso do ácido láctico. Também constatamos que a saponificação do extratante e a adição do ácido láctico melhoraram a separação Gd/Eu em comparação com a extração sem modificações. Foram levantadas as isotermas de McCabe-Thiele na presença e ausência de ácido láctico no licor. Com a ajuda dessas determinamos que é possível recuperar 99% de Gd usando uma razão A/O 0,50 em 10 estágios de extração e com licor contendo 0,20 mol/L de ácido láctico. Futuramente, os testes de separação em regime contínuo serão feitos com base nas isotermas levantadas neste trabalho.

Palavras chave: európio; extração por solventes; éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico; saponificação, ácido láctico.

Abstract

Obtaining rare earth elements (REE) is a complicated task, due mainly to the separation and purification difficulty of the elements. Solvent extraction using organophosphonic acids is the most widely used technique for separating REE. In order to increase the selectivity and the separation and to avoid the practice of saponification of the extractant, the use of complexing agents has been studied, such as low molecular weight and biodegradable weak organic acids. The objective of this work was to study the separation of the rare earth elements Gd and Eu using the solvent extraction technique from a hydrochloric solution and using the organophosphonic extractant 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-

ethylhexyl ester (P507). Assays were performed using P507 without saponification; saponified; and adding lactic acid to the aqueous phase prior to extraction. The statistical tool of Experimental Factorial Planning was used to study the effect on the extraction and separation of the ETRs from the variables: extractant concentration, initial feed pH, saponification degree and lactic acid concentration. The largest extractions of Gd were obtained when the lactic acid was added to the feed solution. We also found that saponification of the extractant and the addition of lactic acid improved the Gd/Eu separation compared to the extraction without modifications. The McCabe-Thiele isotherms were raised in presence and absence of lactic acid in liquor. With the help of these we determined that it is possible to recover 99% of Gd using a 0.50 A/O ratio in 10 extraction stages and with liquor containing 0.20 mol / L of lactic acid. In the future, the continuous tests will be made based on the isotherms raised in this work.

Key words: europium; solvent extraction; 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester; saponification; lactic acid.

1. Introdução

Os elementos terras-raras (ETRs) constituem o grupo dos lantanídeos (de número atômico entre 51 e 71) além dos elementos Sc e Y, e encontram-se amplamente distribuídos pela crosta terrestre (Gupta *et al.*, 2004). Estes elementos têm grande importância econômica devido ao elevado número de aplicações na indústria de alta tecnologia (Lapido-Loureiro, F. E. 2011). A extração por solvente (SX) (extração líquido - líquido usando extratantes líquidos orgânicos) é atualmente uma das principais técnicas de separação, purificação e concentração de metais em escala industrial, incluindo os ETRs. Por conta da similaridade entre as propriedades química destes elementos, a separação e purificação de uma mistura é uma tarefa complicada. São bem conhecidas algumas rotas de separação dos ETRs a partir desta técnica (Morais e Ciminelli 2004). No entanto, novas pesquisas são realizadas, visando novas rotas de separação por extração por solventes que sejam mais eficientes e com menos impacto ao meio ambiente. A reação de extração de um metal por um extratante organofosforado é mostrada pela equação geral 1:



Pretendendo aumentar a seletividade da separação destes elementos, modificações nos processos de purificação por SX têm sido estudadas. Entre as modificações estão a saponificação do extratante, como por exemplo, P507, com bases comerciais como soda cáustica, hidróxido de amônio, carbonato de amônio e compostos básicos alternativos como solução de $Mg(HCO_3)_2$ produzido a partir da dolomita e do cloreto de magnésio (Lee *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2012). A saponificação do extratante ácido orgânico faz com que a acidez do licor aquoso exausto (refinado) diminua menos drasticamente durante a extração dos metais da fase aquosa o que, não só aumenta a extração total dos metais, como também incrementa a seletividade da extração. Todavia, o emprego de extratantes saponificados origina um efluente aquoso com elevado teor de amônio, sódio, cálcio ou magnésio (dependendo do agente utilizado para a saponificação) se tornando necessário o tratamento destes efluentes antes da disposição no meio

ambiente (Ruiz *et al.*, 2003). Como alternativa ao processo de saponificação o condicionamento da alimentação com complexantes é considerado uma alternativa promissora à saponificação por ser ambientalmente mais amigável e tem comprovado que, como a saponificação, o uso de complexantes melhora a separação dos ETRs (Sun *et al.*, 2006). A melhora da separação quando são usados complexantes como o ácido láctico se deve ao efeito tampão exercido pelo ácido em fase aquosa o que evita a diminuição do pH em fase aquosa e favorece a extração dos ETRs (Yin *et al.*, 2010). O objetivo do estudo foi avaliar a eficiência da separação de európio de gadolínio a partir da técnica de extração por solventes quando são realizadas duas modificações no sistema de extração. A primeira modificação é a saponificação do extratante ácido organofosforado P507 e a segunda o condicionamento da alimentação com ácido láctico. As duas modificações foram comparadas com o processo de separação que não inclui saponificação do extratante nem o condicionamento da alimentação com ácido láctico.

2. Objetivos

Objetivo geral: Avaliar os efeitos das variáveis pH inicial da alimentação, grau de saponificação e concentração de ácido láctico sobre a extração do elemento mais pesado (Gd) e sobre a separação do par de elementos Gd/Eu, aplicando a metodologia do Planejamento Fatorial Experimental.

Objetivo específico: Construir as isotermas extração e aplicar a metodologia de McCabe-Thiele a fim de determinar o número de estágios necessários e a razão A/O para separação dos elementos em regime contínuo.

3. Material e Métodos

O Planejamento Fatorial Experimental aplicado foi o de três níveis e duas variáveis sendo o total de experimentos igual a 9 (3^2) e mais 3 experimentos no ponto central somando um total de 12 ensaios de extração. Nos ensaios sem modificação as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração do extratante e o pH da alimentação. O extratante orgânico utilizado foi o ácido o ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil éster (P507) e as concentrações 0,285 mol L⁻¹, 0,4275 mol L⁻¹ e 0,57 mol L⁻¹ e foi diluído com isoparafina. Os valores de pH avaliados foram: 2,5; 3,0 e 3,5. Nos ensaios de extração com o extratante saponificado, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram o grau de saponificação do extratante e o pH da alimentação. Os valores dos graus de saponificação do extratante avaliados foram 10%, 20% e 30% (com extratante 0,4275 mol L⁻¹). Nos ensaios de extração com adição de ácido láctico, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração de ácido láctico e o pH da alimentação. As concentrações do ácido láctico investigadas foram 0,10, 0,15 e 0,20 mol L⁻¹ (com extratante 0,4275 mol L⁻¹). As “variáveis resposta” consideradas foram a extração de gadolínio (elemento mais pesado) e o fator de separação Gd/Eu. Para os testes de extração foi usada uma solução sintética contendo Gd e Eu com concentrações simulando as concentrações destes elementos em um licor real proveniente da lixiviação de monazita. O licor de ETRs foi preparado a partir da digestão dos óxidos

destes elementos com HCl concentrado. A concentração de cada ETR no licor de alimentação expressa como óxido foi 18,12 g/L de Gd_2O_3 e 4,86 g/L de Eu_2O_3 . A saponificação dos extratantes foi realizada adicionando uma quantidade adequada de uma solução de NaOH 10 mol L^{-1} para neutralizar a quantidade desejada do extratante. Para realizar a extração, volumes iguais da fase aquosa e orgânica (0,020 L) foram colocados em um frasco com tampa e agitados durante 30 min. Após esse tempo, a mistura repousou para decantação. A análise química do európio nas soluções antes e após a extração foi realizada por espectrometria UV-Vis sendo a absorbância lida em 394 nm. A concentração total dos ETRs foi determinada a partir da titulação complexométrica usando ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como titulante e alaranjado de xilenol como indicador. A concentração do gadolínio foi determinada a partir da diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de európio. Os valores de pH dos refinados também foram medidos.

Para elaborar as isotermas, foi feita a extração e a análise da mesma forma, mas com a variação da razão entre as fases aquosa e orgânica (A/O). As razões usadas foram 0,083; 0,100; 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 10; e 12.

4. Resultados e Discussão

Os efeitos (na forma de diagrama de Pareto, com 90% de confiança) referentes ao fator de separação Gd/Eu nos 3 grupos de testes realizados são mostradas nas Figuras 1, 2, 3.

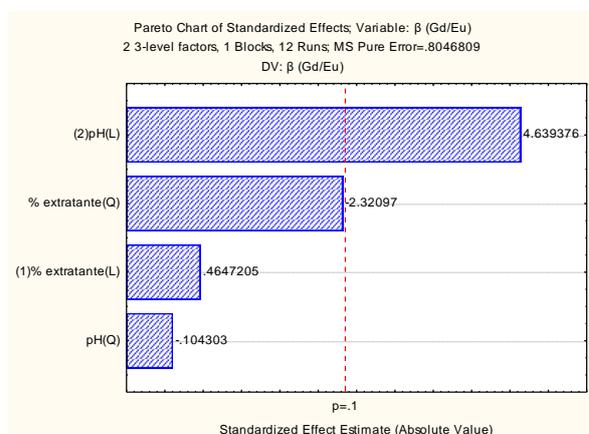


Figura 1. Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de extratante e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

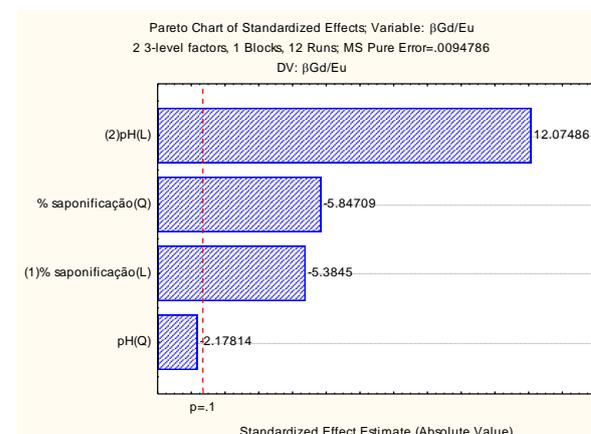


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos do grau de saponificação e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

Apenas o pH possui efeito estatisticamente significativo, sendo este positivo, para a separação de Gd/Eu no primeiro teste (Figura 1). O aumento do pH e da concentração do extratante favoreceram a reação de extração, pois diminuindo a concentração de íons H^+ na fase aquosa e aumentando a concentração do extratante, se desloca a reação no sentido da formação do complexo formado entre o elemento e o extratante (Equação 1). O aumento da concentração de P507 não resultou em uma seletividade alta, pois não ocorreu a extração preferencial, então apenas o pH teve um efeito significativo sobre a seletividade.

Nos ensaios com extratante saponificado a variável que teve maior influência sobre a separação de Gd/Eu foi o pH e esta influencia positivamente (Figura 2). O grau de saponificação influenciou negativamente sobre a separação Gd/Eu. A neutralização parcial do extratante (que faz com que o pH diminua de forma menos enérgica) aliada ao aumento do pH de trabalho, aumentaram a extração do elemento mais pesado, mas diminuiram a seletividade.

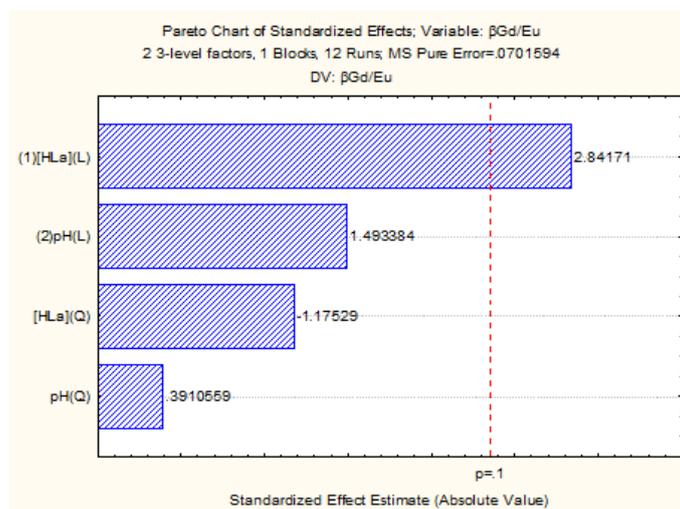


Figura 3. Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

A concentração do ácido láctico foi a variável que mais positivamente influenciou o fator de separação Gd/Eu (Figura 3). O ácido láctico no sistema de extração exerce um papel de tampão de pH durante a extração diminuindo a queda do pH e deslocando a reação (1) no sentido direto, favorecendo a extração preferencial do elemento mais pesado, melhorando a separação.

Nas Figuras 4 e 5, temos a comparação entre os 3 testes na faixa de pH de trabalho. Nos testes a concentração do extratante P507 sempre foi a mesma 0,4275 mol L⁻¹.

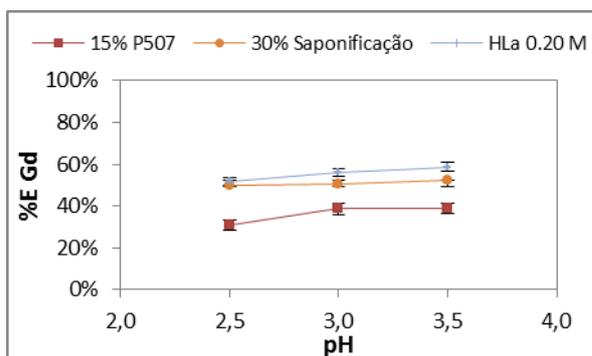


Figura 4. Gráfico de percentual de extração de Gd versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

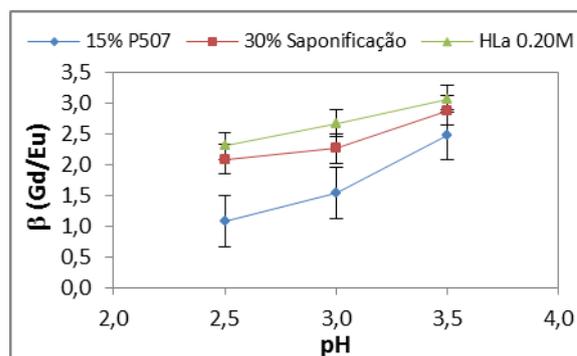


Figura 5. Gráfico de fator de separação versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

Percebe-se que tanto a saponificação (30% de saponificação) quanto a adição do ácido láctico (0,2 mol L⁻¹), conjuntamente com o aumento de pH, melhoraram a extração do elemento mais pesado (Gd) e também melhoram a separação do par Gd/Eu quando comparados com o teste do extratante sem saponificar e sem adicionar ácido láctico. Quando se adicionou o ácido láctico se obtiveram os melhores resultados em pH 3,5 (58,7% de extração de Gd e α (Gd/Eu) igual a 3,06), contudo em alguns pontos os resultados são estatisticamente iguais aos obtidos nos ensaios onde se usou o extratante saponificado. Ou seja, as magnitudes dos efeitos obtidos com a saponificação e com a adição do ácido láctico são similares. O efeito tampão do ácido láctico na fase aquosa, que evita a diminuição drástica do pH durante a extração, e a neutralização parcial do extratante saponificado favoreceram a separação dos elementos de maneira similar nos níveis abordados.

A seguir são apresentadas as isotermas de McCabe-Thiele. Optamos pelo pH 3,0 pois no valor de pH máximo da faixa em estudo (3,5), a concentração de 0,2 mol/L de ácido láctico ocasionou turbidez e posterior precipitação de complexo na solução, o que traria dificuldades para operar em regime contínuo. Utilizando o extratante P507 e a fase aquosa sem aditivos (Figura 6) consegue-se extrair teoricamente 84% de Gd em 15 estágios de extração e com uma razão A/O 0,50. Utilizando ácido láctico 0,20 mol/L na fase aquosa (Figura 7) pode-se extrair teoricamente 99% de Gd, com 10 estágios de extração, na mesma razão A/O 0,50.

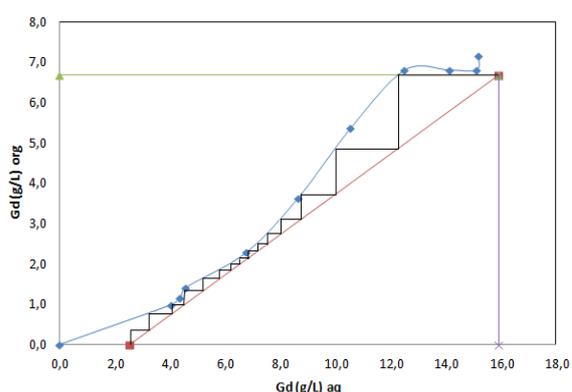


Figura 6. Isoterma de extração para Gd em pH 3,0 com razão A/O 0,50 e concentração de alimentação 0,13 mol/L.

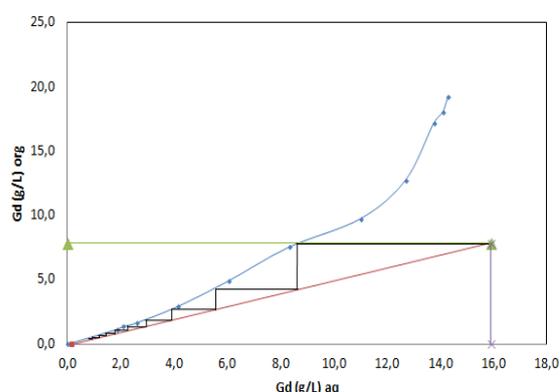


Figura 7. Isoterma de extração com ácido láctico 0,20 mol/L para Gd em pH 3,0 com razão A/O 0,50 e concentração de alimentação 0,13 mol/L.

É possível perceber que o uso do ácido láctico melhorou o processo de extração, pois foi possível recuperar mais gadolínio com menos estágios teóricos. O efeito do ácido láctico descrito nos testes anteriores também melhorou a eficiência da extração do elemento mais pesado, diminuindo o número de estágios necessário em relação à isoterma sem o ácido láctico, considerando mesmo pH e razão A/O. Consequentemente no ensaio com ácido láctico se obteve o európio com maior grau de pureza no refinado.

5. Conclusão

O presente trabalho abordou a separação de Gd/Eu usando o extratante P507 saponificado e sem saponificar, além do ácido láctico como dopante do licor. Observamos que o aumento do pH de alimentação favoreceu a reação de extração e a separação dos elementos. A saponificação também melhorou o processo, mas a adição de ácido láctico mostrou resultados levemente maiores e, por ser menos agressivo ambientalmente, foi mais adequado para levantamento das isotermas. Os ensaios confirmaram a eficiência do ácido láctico, pois 10 estágios teóricos permitem recuperação de 99% de Gd contra 15 estágios para recuperar 84% de Gd para o ensaio sem aditivos. Portanto, o uso do ácido láctico mostrou ser uma alternativa promissora para o processo de separação dos elementos Gd/Eu. Com base no estudo realizado, daremos continuidade à separação do par Gd/Eu em regime contínuo, uma vez que conhecemos os parâmetros necessários para operar uma planta semi-piloto.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Cnpq pela bolsa concedida, ao Cetem pela infraestrutura, ao meu supervisor e aos colegas de laboratório.

7. Referências Bibliográficas

- FENG, Z.; Huang, X.; Liu, H.; Wang, M.; Long, Z.; Yu, Y. *et al.* Study on preparation and application of novel saponification agent for organic phase of rare earths extraction. **Journal of Rare Earths**, 2012; 30(9); 903–908.
- GUPTA, C. K.; Krishnamurthy, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earth**, First Edition, CRC Press Taylor&Francis Group, 2004.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Terras-Raras: Tipos de Depósitos, Recursos Identificados e Alvos Prospectivos no Brasil**. In: Seminário brasileiro de terras-raras, 1º, 2011, Rio de Janeiro. Bases para o desenvolvimento de Terras raras no Brasil. Rio de Janeiro: Cetem - Centro de Tecnologia Mineral, 2011, 33.
- LEE MS, Lee JY, Kimb JS, Lee GS. Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A. **Separation and Purification Technology**, 2005; 46; 72–78.
- MORAIS CA, Ciminelli VST. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. **Hydrometallurgy** 2004; 73; 237-244.
- RUIZ, G.; Jeison, D. Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. **Water Research** 2003; 37; 1371-1377.
- SHARMA JN, Sakhaikar PM, Iyer KS, Marwah UR. Potentiometric determination of D₂EHPA and M₂EHPA using mathematical software for end point determination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** 1999; 240(3); 959-961.
- SUN, X.; Wang, Y.; Li, D. Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent. **Journal of Alloys and Compounds** 2006; 408–412; 999–1002.
- YIN, S.; Wu, W.; Zhang, B.; Zhang, F.; Luo, Y.; Li, S. e Bin, Study on separation technology of Pr and Nd in D₂EHPA-HCl-LA coordination extraction system. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 111, 2010.