

AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO 'YCl₃-ErCl₃-YbCl₃-HCl / IONQUEST 1,0M'

Izaura Cristina Ferreira de Almeida
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Ivan Ondino Masson
Orientador, Eng^o. Químico, M. Sc.

RESUMO

O trabalho apresenta os resultados obtidos no estudo de extração dos elementos Y, Er e Yb, contidos no sistema YCl₃-ErCl₃-YbCl₃-HCl / IONQUEST 1,0M caracterizado quimicamente por uma fase aquosa de composição 0,38M Yb, 0,05M Er e 0,9M Y, dois níveis de concentração de HCl inicial, 0,1M e 0,7M e fase orgânica constituída pelo extratante IONQUEST-801 solubilizado em diluente alifático; o tempo de contato adotado variou entre 1 e 10 minutos.

Em presença de érbio e de elevada concentração de ítrio, em ambos os níveis de acidez e em toda faixa de tempo de contato o itérbio foi extraído preferencialmente. Em acidez inicial de 0,1M de HCl, para tempos de

contato de 1 e de 10 minutos foram obtidas eficiências de extração entre 12 e 17% Y, 12 e 18% de Er e 62 e 73% Yb, respectivamente; em acidez 0,7M, as eficiências de extração do ítrio e do érbio mantiveram-se praticamente constantes, enquanto a do itérbio situou-se na média de 66%.

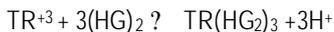
O sistema alcançou a estabilidade num tempo de contato em cerca de 3 minutos; nesta condição, foram obtidas eficiências de extração de 13% Y, 17% Er e 72% Yb, e fatores de separação(S) dos pares $S_{Er/Y}=1,4$, $S_{Yb/Er}=12,3$ e $S_{Yb/Y}=17,4$, indicando a dificuldade de separação seletiva do par ítrio/erbio e a viabilidade de separação preferencial do itérbio em relação a estes elementos.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras ocupam destacada posição no desenvolvimento tecnológico devido a crescente aplicação em importantes setores da indústria. No setor químico, participam e conferem propriedades específicas a diversos tipos de catalisadores, essenciais às indústrias petrolífera, automobilística e de síntese de produtos químicos; na indústria de cerâmica são utilizados na confecção de cerâmicas especiais e em cerâmicas transparentes, resistentes à altas temperaturas; no setor ótico, são usados como ingredientes em vidros especiais, conferindo a estes propriedades fotocromáticas, em telas de tubos de televisores coloridos, em lâmpadas tricromáticas; na produção de aços estruturais; superligas; aços inoxidáveis e em tubulações com isolamento termelétrico resistente à corrosão. Na indústria eletro-eletrônica são imprescindíveis na produção de magnetos permanentes, tecnologia de supercondutores, fósforos e laser.

Os elementos de Terras raras ocorrem em vários ambientes geológicos e são constituintes em muitos minerais, embora poucos sejam de importância econômica. Destacam-se como principais fontes de terras raras : a monazita (fosfato de terras raras), a bastnaesita (fluor-carbonato de cério e lantânio) e a xenotima (fosfato de ítrio), contendo este elevados teores de elementos pesados. O principal O método utilizado, no fracionamento dos elementos de Terras raras, é a extração por solvente ou extração líquido-líquido, esta técnica de separação é barata e simples, e tem como base teórica a diferença de solubilidade entre as fases, isto é, a completa imiscibilidade de uma fase em outra. Nesta técnica, há a presença de duas fases: fase aquosa e fase orgânica, sendo que a primeira contém o metal a ser extraído e a segunda constitui o solvente (extratante e dólente). A escolha do solvente depende: da total imiscibilidade na fase aquosa; da alta seletividade em relação ao metal a ser extraído e da sua estabilidade térmica. Neste trabalho O solvente utilizado constituiu-se do extratante IONQUEST-801(éster mono-2-etil-hexil ácido 2etil fosfônico, diluído em isoparafina); utilizou-se como fase aquosa solução clorídrica de composição química próxima a um concentrado de xenotima (0,38M de Yb, 0,05M de Er, 0,9M de Y).

A extração, quando se utiliza um extratante fosfônico, pode ser representada pelo seguinte mecanismo:



TR⁺³- metal de TR a ser extraído(fase aquosa)

(HG)₂ -molécula do extratante orgânico

TR(HG₂)₃-complexo do metal com extratante orgânico

H⁺ - íons hidrogênio liberados

A partir daí pode-se definir o coeficiente de extração(D) que representa a relação da concentração do metal na fase orgânica e a concentração do metal na fase aquosa e também pode ser determinado o fator de separação entre dois elementos, este é representado pela relação entre os coeficientes de distribuição de cada um dos elementos.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento de extração do sistema YCl₃-YbCl₃-ErCl₃-HCl / IONQUEST 801, em função do tempo de contato, em dois níveis de acidez (0,1 e 0,7), visando verificar a viabilidade de separação seletiva dos constituintes metálicos do sistema.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções de cada elemento foram preparadas a partir da dissolução a quente de massas requeridas dos respectivos óxidos com excesso de HCl, o qual foi eliminado por evaporação próximo à secura. Estas soluções serviram como solução-mãe para a confecção das amostras utilizadas nos experimentos. Em todas as soluções a acidez e a concentração total de terras raras foram analisadas por titulometria e as concentrações de cada elemento por espectrometria por emissão em plasma (ICP-AES).

A fase orgânica foi preparada diluindo-se o extratante éster mono-2-etil-hexil ácido 2-etil fosfônico(IONQUEST-801) em isoparafina (diluente alifático), ajustando sua concentração em 1,0M. A mistura entre as fases aquosa e orgânica foi realizada empregando-se um agitador mecânico, marca Cole Parmer, modelo Continuous Duty, sendo a velocidade de agitação 800 rpm. Utilizou-se como reator para mistura bécheres de 125mL de capacidade e relação de fases de 1/1 (aquoso/orgânico). Foram realizados testes em duplicata para cada tempo de contato; após o contato as fases decantadas

foram separadas, filtradas e analisadas. A composição da fase orgânica foi determinada por diferença.

Em todas as etapas do controle analítico das fases aquosas, a acidez e a concentração de terras raras total foram determinadas numa mesma alíquota. A acidez foi determinada por titulação ácido-base com NaOH e indicador misto (vermelho de metila e azul de metileno), seguida de reacidulação com HCl e adição de urotropina e do indicador alaranjado de xilenol para a determinação da concentração total de terras raras por complexometria com EDTA. A concentração do extratante contido no solvente (fase orgânica) foi determinada, também, por titulação ácido-base com NaOH e o emprego do indicador azul de bromotimol.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência da acidez inicial da alimentação aquosa sobre a eficiência de extração dos elementos em estudo foi determinada experimentalmente na faixa de acidez de 0,1M a 1,5M. Os resultados obtidos, apresentados na figura 1, mostraram que a eficiência de extração permanece praticamente constante, em cerca de 76%, até o nível de acidez de 0,7M; a partir deste valor a extração decresce significativamente com o aumento da acidez, atingindo a valor mínimo de 40% em acidez 1,5M.

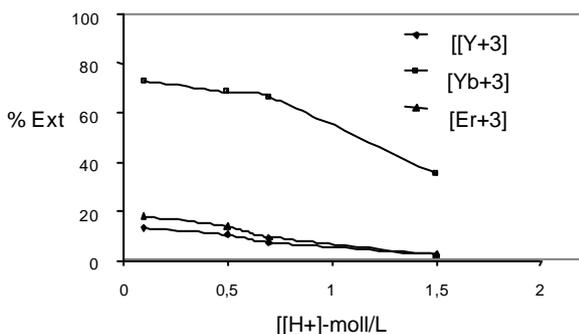


Figura 1: Influência da acidez da alimentação aquosa sobre a eficiência de extração do sistema

As figuras 2 e 3 mostram os resultados obtidos nos testes de determinação da eficiência de extração dos elementos Y, Er e Yb, em acidez inicial de 0,1M e 0,7M. Nos dois níveis de acidez, a eficiência de extração, a partir do tempo de contato de 3 minutos, permaneceu praticamente constante, indicando que o extratante está próximo à saturação e que alcançou sua capacidade de extração. No caso do elemento itérbio, verifica-se que a eficiência de extração atingiu 75%; já os elementos ítrio e érbio, cujos valores de eficiências de extração, nos níveis de acidez inicial de 0,1M e 0,7M, foram próximos, em torno de 12 a 18%, respectivamente, permitindo prever a dificuldade em separá-los seletivamente. Devido ao maior valor da eficiência de extração apresentado, o itérbio poderia ser separado preferencialmente ao ítrio e ao érbio, em sistema de extração multiestágio.

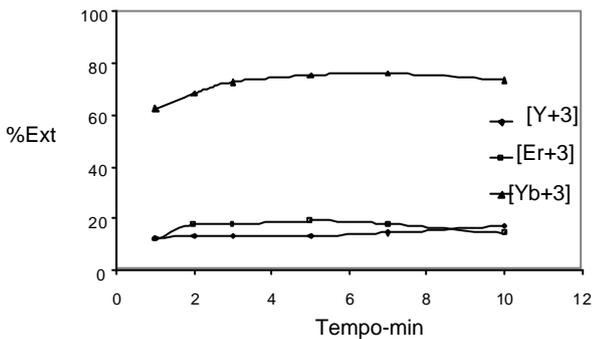


Figura 2: Eficiência de extração do sistema em função do tempo de contato. [H+]=0,1M

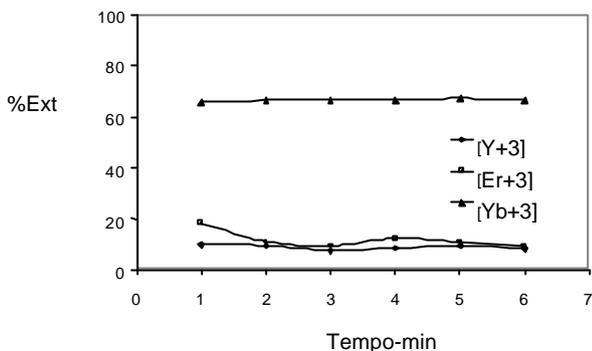


Figura3: Eficiência de extração do sistema em função do tempo de contato. [H+]=0,7M

Os valores dos fatores de separação(S) em relação aos elementos Yb/Y e Yb/Er, representados pelas figuras 4 e 5, apresentam valores de 12,3 e 17,4, que comparados com os valores de $S_{Y/Er}$, contidos na figura 6, mostraram-se bem maiores, indicando maior facilidade de separação do elemento itérbio(Yb) em presença de érbio e ítrio. Os fatores de separação do érbio em relação ao ítrio, figura 6, mostram valores aproximadamente iguais a 1,4, comprovando a dificuldade de separação desses elementos, tal como discutido anteriormente.

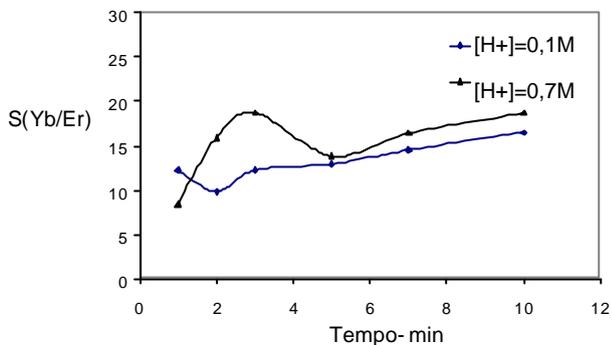


Figura 4: Influência da acidez sobre o fator de separação $S_{Yb/Er}$ em função do tempo de contato

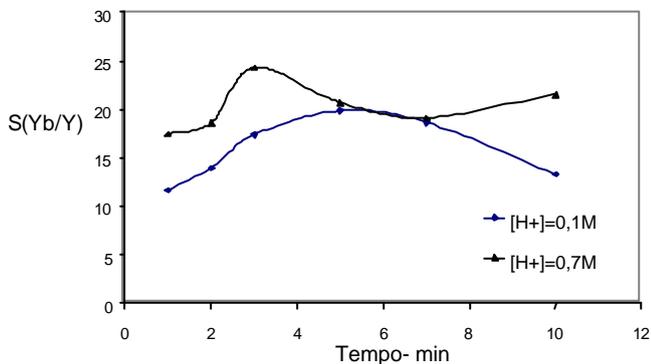


Figura 5: Influência da acidez sobre o fator de separação $S_{Yb/Y}$ em função do tempo de contato

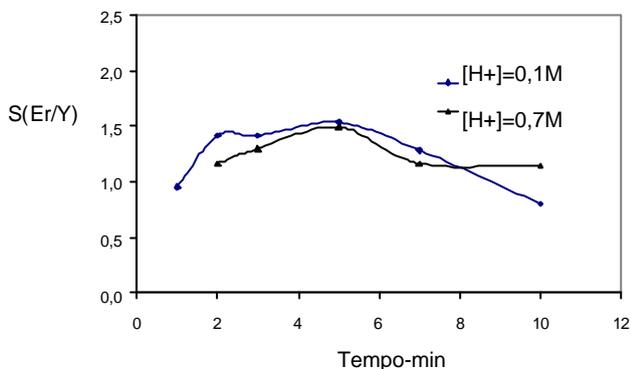


Figura 6: Influência da acidez sobre o fator de separação $S_{Er/Y}$ em função do tempo de contato

5. CONCLUSÕES

- A eficiência de extração é fortemente influenciada pela variação da acidez da fase aquosa, a partir de 0,7M HCl. O intervalo de acidez entre 0,1M e 0,7M foi adequado à separação dos elementos do sistema;
- Determinou-se que o tempo de contato de 3 minutos foi suficiente para o sistema alcançar a sua capacidade de extração;
- Os resultados mostraram que nas condições operacionais estudadas a separação seletiva do ítrio e do érbio é praticamente inviável;
- A extração preferencial do itérbio ocorre em presença de érbio e elevada concentração de ítrio.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Abrão, A. Química e Tecnologia das Terras Raras, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 212p., 1994, Série de Tecnologia Mineral, 66
- 2- Balint, B.J. Separation factors between adjacent rare earths extracted from a mixed rare earth chloride solution using "IONQUEST 801(2 ethylhexylphosphonic acid, mono - 2 ethylhexyl ester". Albright & Wilson Americans, Inc; P.º Box 26229, Bichmond, VA 23260(U.S.A)
- 3- Filho, I., Abrahão et al, Principais depósitos minerais do Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral, volume IV, parte C, Brasília,1997, pp 577-583
- 6- Goto, T., Smutz, M. Separation factor for solvent extration processes. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, vol 27, 1965, pp 1369-1379.
- 7- Harada, T., Smutz, M., Extraction of Ytrium in the system $YCl_3-HCl-H_2O$ -di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry 1970,vol 32, pp 649-662
- 8- Hedrick, J. B., Rare earth elements and Ytrium, in: Mineral facts problems,Bureau of mines, US Dept.,Washington, 1985, pp 647-664
- 9- Michelsen, B., Smutz, M. Separation of Ytrium, Holmium, and Erbium with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in chloride and nitrate systems, Journal Inorganic & Nuclear Chemistry, 1971, vol 33, pp 265 - 278
- 10- Moeller, T., The Chemistry of The Lanthanides, Pergamon Press, 1973, Chapter 44, pp 47-74
- 11- Thomas, N.E, Smutz, M.; Burkhart, L., Separation of thulium and ytterbium in acidic chloride solutions by fractional solvent extraction, Chemistry Fundamental, vol 10, nº 3, 1971, pp 453-458