

FRACIONAMENTO DE SOLUÇÃO CONTENDO MISTURA DE ÍTRIO, ÉRBIO E ITÉRBIO

Masson, I.O.C.¹, Cunha, O.G.C.²

1 – Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

Av. Ipê, 900 – Cidade Universitária – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

imasson@cctem.gov.br

2 – Escola de Química da UFRJ

Centro de Tecnologia, bloco E – Cidade Universitária – Rio de Janeiro – RJ

osvaldo@ufrj.br

Estudos prévios, envolvendo a extração individual dos elementos das terras-raras pesadas (do térbio ao itérbio, mais o ítrio), foram efetuados em sistemas constituídos por meio clorídrico com intervalo de acidez entre 0,001M e 0,7M, concentração metálica compreendida entre 0,05M e 0,5M e solvente contendo concentração 1,0M do extratante Ionquest-801 em diluente alifático. Os resultados permitiram inferir a existência de condições potenciais de fracionamento aplicáveis a licores com composição química similar aos obtidos no processamento dos concentrados de xenotima brasileira, empregando níveis de acidez menores que os usualmente adotados.

O estudo do comportamento de extração do ítrio, itérbio e érbio, efetuado com soluções contendo mistura destes elementos nas concentrações típicas de processo, comprovou a viabilidade de obtenção de duas frações de concentrados distintas. Uma enriquecida em ítrio e a outra em itérbio, com a partição do érbio em ambas as frações. Foram empregados níveis de acidez menores que os normalmente praticados nos processos envolvendo D2EHPA.

Os resultados, obtidos em escala de bancada, empregando-se relação de fases orgânica/aquosa (O/A) = 1/1, tempo de contato próximo a 2,0 minutos, concentração de solvente 1,0M e intervalo de acidez entre 0,45M e 0,70M, permitiram a obtenção de uma fração extrato contendo 62,4% de itérbio, 29,4% de ítrio e 8,2% de érbio e de uma fração refinada composta de 76,9% de ítrio, 16,4% de érbio e 6,7% de itérbio. As recuperações alcançaram 86,0% do itérbio e 89,0% do ítrio contidos na alimentação.

Palavras-chave: hidrometalurgia, extração por solvente, terras-raras

Área Temática: Hidrometalurgia

INTRODUÇÃO

O grupo dos metais das terras-raras compreende os elementos lantanóides (do lantânio ao lutécio) acrescido dos elementos ítrio e escândio (Leigh, 1990). São essenciais em múltiplas e relevantes aplicações em produtos químicos, metalúrgicos, óticos, eletrônicos e cerâmicos. Em diversos destes usos as terras-raras são responsáveis pelo alto desempenho tecnológico, quer seja pela participação como intermediário imprescindível em processos de manufatura ou como integrante de produtos acabados (Abrão, 1994; Tourre, 1999). Como consequência, os esforços em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) no campo das terra-raras têm sido intensos e recebido apreciável atenção de laboratórios e organizações envolvidas com aplicações de elevado conteúdo tecnológico (Kaplan, 1989).

A China possui as maiores reservas mundiais de terras-raras – cerca de 43×10^6 t de óxidos contidos – sendo ainda o maior produtor mundial: em 1999 exportou 50000 t de óxidos de terras-raras contidos, correspondendo a US\$ 460000 (Rare Earths in China, 1998). Os Estados Unidos e o Japão figuram como os maiores importadores de compostos de terras-raras, aos quais agregam conteúdo tecnológico e valor. Em 2000 foram movimentados 830 milhões de dólares em produtos de terras-raras (Hedrick, 2000; Roskill, 2003). As reservas brasileiras de terras-raras ocupam a sétima posição, sendo da ordem de 280×10^3 t de óxidos total contidos. Parte desse material pode ser recuperado sob a forma de concentrado de xenotima, a partir do beneficiamento da cassiterita; esse concentrado apresenta em sua composição química predominância dos elementos das terra-raras pesadas. Nas últimas duas décadas, entretanto, o País tornou-se completamente dependente da importação de concentrados e de compostos das terras-raras purificados. A Tabela 1 apresenta as composições químicas típicas dos principais minérios que ocorrem nos USA, China e Brasil (Barbosa, 2001).

A principal rota hidrometalúrgica aplicada industrialmente no processamento de concentrados de xenotima envolve uma etapa de lixiviação, seguida de uma etapa de extração por solvente, a qual visa a separação dos cloretos dos elementos das terras-raras contidos no licor. Emprega como fase orgânica um solvente constituído normalmente pelo extratante ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D2EHPA) e um diluente alifático. Este tipo de extratante embora possua elevada capacidade de extração, requer, o emprego de alimentações aquosas contendo altos níveis de acidez ($>4,0$ mol/L) para a extração seletiva das terras-raras pesadas; implicando, consequentemente, que as etapas de reextração sejam também realizadas em condições altamente ácidas ($>6,0$ mol/L).

Adicionalmente, o tório contido nos concentrados de xenotima brasileira, cerca de 0,6%, é solubilizado durante a etapa de lixiviação ácida e removido ajustando-se a acidez do licor a um valor de pH próximo a 1,0 (Zelikman, Krein, Samsonov, 1964). Torna-se, portanto, conveniente sob o ponto de vista, tanto da economia do processo, quanto do ambiental, que o mesmo seja conduzido empregando-se alimentações aquosas contendo acidez tão baixa quanto possível. Comparativamente ao D2EHPA, os ésteres dos ácidos fosfônicos, tal como o éster mono-2-etil-hexil-ácido 2-etil-hexil fosfônico (Ionquest 801), são extratantes de caráter menos ácido, que embora exibindo menor capacidade de extração apresentam alta seletividade na extração das terras-raras pesadas, mesmo em níveis de acidez menores.

Estudos realizados anteriormente (Masson, Galvão, 2001; 2002), envolvendo o levantamento de dados de equilíbrio referentes a extração individual dos elementos térbio, disprósio hólmio, ítrio, érbio, túlio e itérbio, e o comportamento de extração exibido pelo par ítrio/itérbio, indicaram, fortemente, a possibilidade de

fracionamento de licores apresentando composição usualmente obtida no processamento de concentrados de xenotima, comprovada no presente trabalho.

Tabela 1 – Composição típica das terras-raras em diversos minerais

OTR**	BASTNAESITA		MONAZITA		XENOTIMA	
	EUA Mountain Pass Califórnia	CHINA Bayan Obo Mongólia	CHINA Guangdong	BRASIL Litoral BA, ES, RJ	CHINA Guangdong	BRASIL Pitinga, AM
La ₂ O ₃	33,20	23,00	23,35	24,0	1,17	traço
CeO ₂	49,10	50,00	45,69	47,0	2,93	0,07
Pr ₆ O ₁₁	4,40	6,20	4,16	4,50	0,58	0,01
Nd ₂ O ₃	12,00	18,50	15,74	18,50	3,41	0,03
Sm ₂ O ₃	0,80	0,80	3,05	3,00	2,14	0,24
Eu ₂ O ₃	0,20	0,20	0,10	0,10	0,19	0,03
Fração Leve	99,70	98,70	92,09	97,00	10,42	0,38
Gd ₂ O ₃	0,20	0,70	2,03	1,00	4,87	1,14
Tb ₄ O ₇	traço	0,10	0,10	0,10	1,17	1,39
Dy ₂ O ₃	traço	0,10	1,02	0,40	8,87	10,20
Ho ₂ O ₃	traço	traços	0,10	traços	2,53	3,13
Er ₂ O ₃	traço	0,40	0,51	0,10	5,46	13,64
Tm ₂ O ₃	traço	traços	0,51	traços	1,27	2,84
Yb ₂ O ₃	traço	traços	0,51	traços	5,85	19,98
Lu ₂ O ₃	traço	traços	0,10	traços	1,75	2,59
Y ₂ O ₃	0,10	traços	3,05	1,40	57,80	44,71
Fração Pesada	0,30	1,30	7,93	3,00	89,58	99,62
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
*ThO ₂	0,5	0,2	6,0	6,5	NI	0,60
*UO ₂	-	-	0,4	NI	NI	0,06

NI – não informado
Fonte: Hedrick, 1999

* Teor de tório e urânio no concentrado do mineral
**Porcentagem do óxido das terras-raras total (% OTR)

DESENVOLVIMENTO

As soluções estoques de cada um dos elementos, ítrio, érbio e itérbio, foram preparadas dissolvendo-se os respectivos óxidos a quente, com quantidade de ácido clorídrico concentrado 10% acima do valor estequiometricamente necessário. Seguida da eliminação do excesso de HCl por evaporação próximo à secura, completou-se o volume à concentração de 1,0mol/L. A concentração metálica e a acidez das soluções estoques foram analisadas por titulação volumétrica.

As soluções aquosas usadas nos experimentos foram preparadas misturando-se alíquotas apropriadas de cada solução estoque individual, de forma a obter-se a solução de composição desejada, sendo necessário em alguns casos o ajuste da acidez. As concentrações dos metais foram determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP-AES, modelo 2000, Perkin Elmer.

A fase orgânica foi preparada diluindo-se o agente extratante Ionquest 801 a concentração de 1,0mol/L em isoparafina. Prévio a preparação da solução orgânica a ser empregada nos experimentos, avaliou-se o peso molecular médio do agente extratante por titulação potenciométrica. O ponto de equivalência foi determinado calculando-se a primeira e a segunda derivadas da curva de titulação. Os resultados indicaram um peso molecular médio de 308,0 para o referido extratante.

Os experimentos de extração foram realizados contactando-se 20,0 mL da fase aquosa com igual volume de fase orgânica em funil separador, o qual foi colocado em um agitador mecânico marca Ikalabortechnik, modelo HS501, onde se promoveu a mistura das fases. A frequência de agitação foi ajustada para 220 pulsos por minuto; o tempo de contato foi variável em função do objetivo do teste.

Após o período de contato, as fases decantadas foram separadas, filtradas e analisadas. A acidez e a concentração total dos metais na fase aquosa foram determinadas por titulação volumétrica. Um método de titulação ácido-base empregando NaOH, e vermelho de metila e azul de metileno como indicadores foi usado para a determinação da acidez. As concentrações dos metais foram determinadas através de titulação complexométrica com EDTA e alaranjado de xilenol como indicador. As concentrações dos metais na fase orgânica foram determinadas pelos mesmos procedimentos analíticos, após reextraí-los com uma solução 6,0mol/L de HCl (Santos, Ying, Uang, 1999). A concentração do agente extratante foi determinada por titulação ácido-base com NaOH e indicador azul de bromotimol, em amostras da fase orgânica diluídas em etanol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os resultados obtidos nos estudos de extração do par ítrio/itérbio. Nestes experimentos utilizaram-se soluções contendo mistura de diferentes concentrações de ítrio com 0,1 mol/L de itérbios.

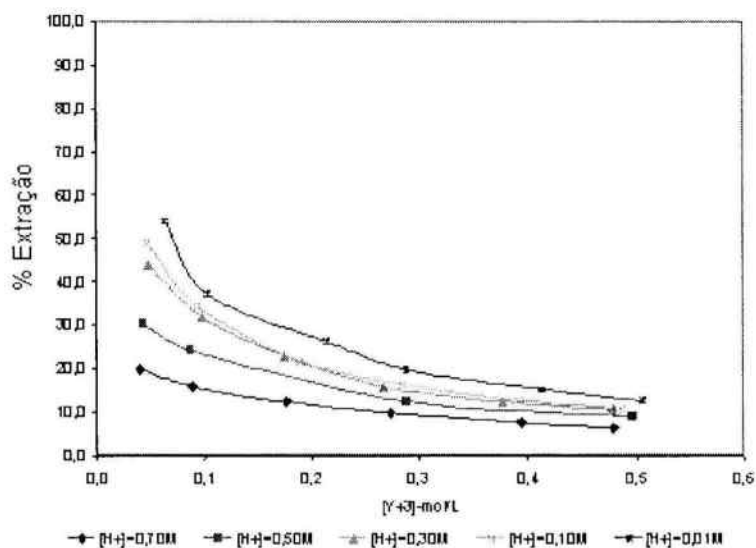


Figura 1 - Efeito da variação da acidez da fase aquosa sobre a extração de ítrio. $[Yb^{+3}] = 0,1 \text{ mol/L}$

Foi verificado que a extração do ítrio diminuiu com o aumento da relação ítrio/itérbio bem com o incremento da acidez. Observou-se que para uma relação $Y/Yb = 4/1$, (0,4mol/L de ítrio e 0,1mol/L de itérbio) que corresponde a valores médios encontrados para estes elementos nos concentrados de xenotima brasileira.

obtiveram-se, extrações de cerca de 8,0% para o ítrio e de 69,0% para o itérbio, em acidez de 0,5mol/L; enquanto elevando-se a acidez para 0,7mol/L, as extrações diminuíram para 6,0% de ítrio e 63,0% de itérbio, respectivamente.

Uma vez definida como tecnicamente viável fracionar o par ítrio/itérbio, o comportamento do sistema de extração constituído por ítrio, érbio e itérbio foi analisado, de forma a se estimar com maior precisão a composição e a recuperação das frações de concentrados obtidas. Estes estudos foram efetuados com soluções sintéticas apresentando composição química de 0,38 mol/L de ítrio, 0,08 mol/L de érbio e 0,09 mol/L de itérbio, de forma a simular às encontradas nos licores provenientes da lixiviação de concentrados de xenotima.

As Figuras 2 e 3, apresentam os resultados obtidos nos experimentos efetuados em diferentes níveis de acidez e tempos de contato, visando determinar os efeitos destas variáveis sobre a extração dos elementos ítrio, érbio e itérbio.

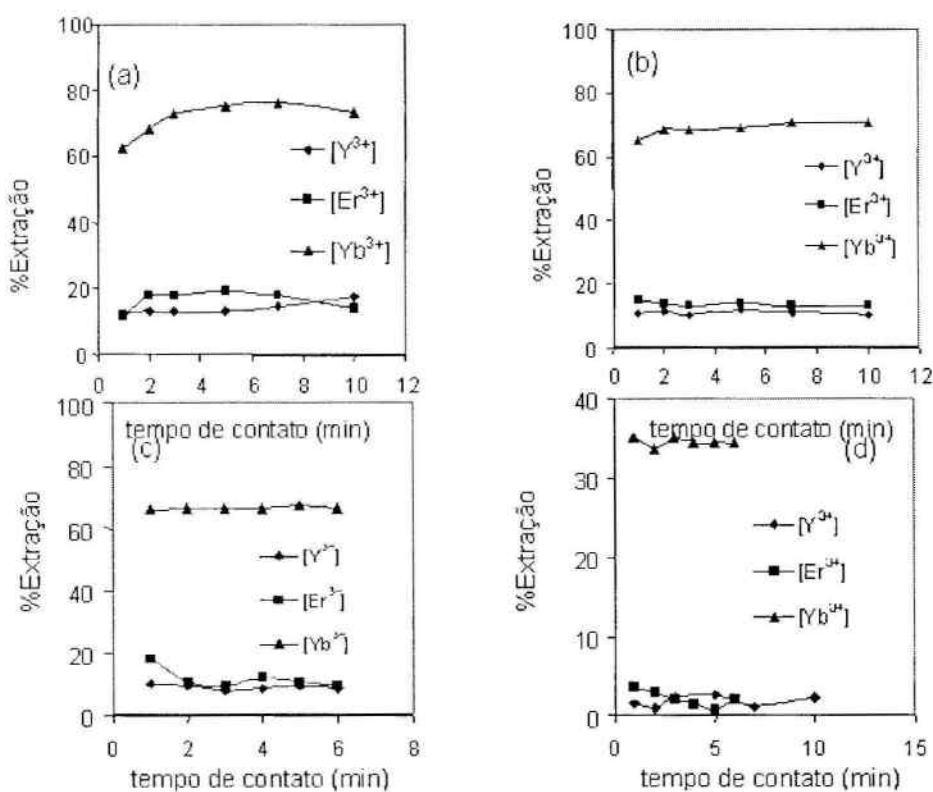


Figura 2- Influência da acidez da alimentação sobre a eficiência de extração dos elementos ítrio, itérbio e érbio.

(a)- $[H^+]=0,1$ mol/L, (b)- $[H^+]=0,45$ mol/L, (c)- $[H^+]=0,7$ mol/L, (d)- $[H^+]=1,5$ mol/L.

Verifica-se, nos resultados mostrados na Figura 2a, que em acidez de 0,1M, a extração de ítrio aumenta gradativamente, passando de 12,0% para 17,0%, quando o tempo de contato é elevado de 1,0 para 10,0 minutos. O comportamento seguido pelo itérbio, mostra uma extração de 62,0% em 1,0 minuto de contato, e mantém-se praticamente estável em 75,0% a partir de um tempo de contato de 3,0 minutos. O érbio apresenta uma extração de 12,0% em 1,0 minuto, mantém-se estável em 19,0% no intervalo de 2,0 a 7,0 minutos e decresce para 14,0% em tempos superiores a 7 minutos.

Em acidez próxima a 0,5 mol/L, verificou-se que os níveis de extração do itérbio variaram entre 65,0% e 70,0%, no intervalo de tempo de contato entre 1,0 e 10,0 minutos; as extrações de ítrio e de érbio mantiveram-se constantes nesse intervalo de tempo de residência, em torno de 11,0% para o ítrio e de 13,0% para o érbio. Em acidez de 0,7 mol/L, as extrações mantiveram-se praticamente constantes, estabilizadas num valor médio de 66,0% para o itérbio e de 9,0% para o ítrio, em todo o intervalo de tempo de contato; as extrações de érbio permaneceram constantes, num valor médio de 11,0% após um tempo de contato de 2,0 minutos.

Os resultados obtidos para a acidez de 1,5 mol/L, mostraram que esta condição, mesmo demonstrando excelente depressão do ítrio e do érbio, conduziu a baixos valores de extração de itérbio.

A Figura 3 permite visualizar o conjunto dos resultados obtidos nos experimentos de extração e de cinética em diferentes níveis de acidez, nos quais buscou-se definir o intervalo de acidez da fase aquosa e o tempo de contato adequados.

Verificou-se que a seleção de um intervalo de acidez compreendido entre 0,45 mol/L e 0,7 mol/L e a adoção de um tempo de contato no intervalo entre 2,0 e 3,0 minutos atenderam aos requisitos técnicos essenciais à justificativa da viabilidade técnica do procedimento de separação proposto, quais sejam: obtenção de níveis de eficiência de extração de itérbio superior a 66,0%, obtenção de uma fração refinado contendo, no mínimo, 89,0% do ítrio e 86,0% do érbio contidos na alimentação aquosa; possibilidade de efetivo controle da acidez, cuja amplitude do intervalo de variação permitiria acomodar as oscilações que habitualmente ocorrem na prática e, por fim, um tempo de contato adequado, compatível com a prática industrial na qual se aplica a extração por solvente.

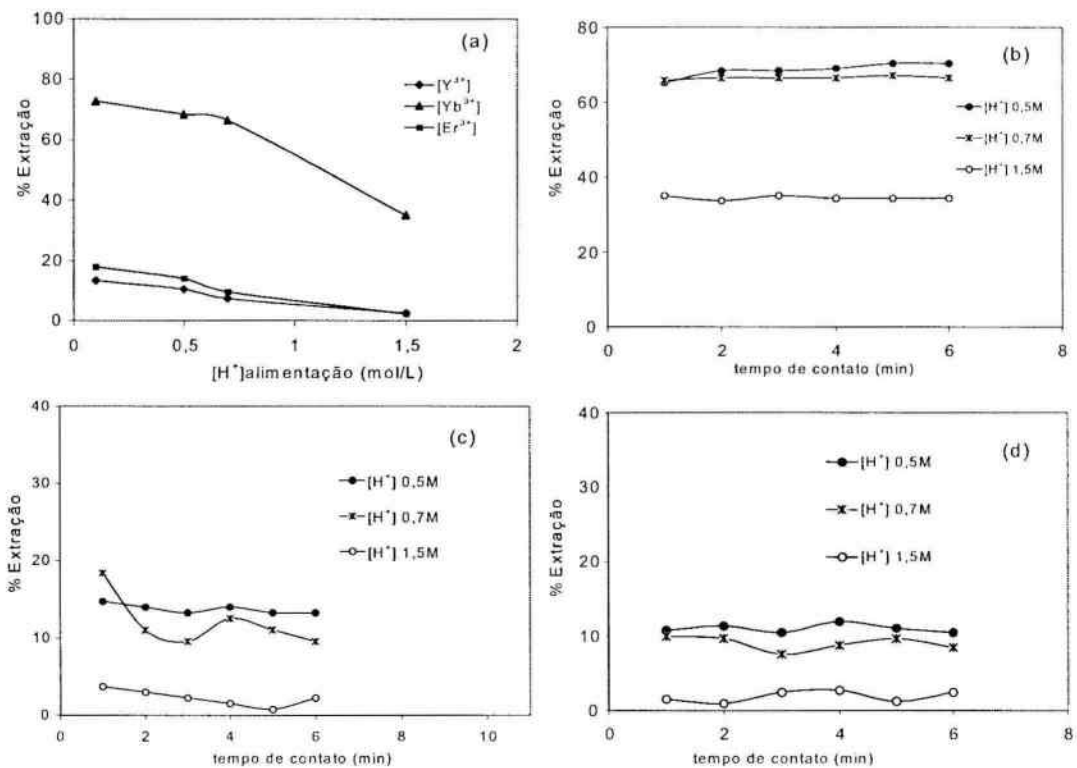


Figura 3- Eficiência de extração dos elementos ítrio, érbio e do itérbio em função das variações do tempo de contato e da acidez. (a) ETR, (b) itérbio, (c) érbio e (d) ítrio.

A partir das observações sobre o comportamento de extração dos elementos ítrio, érbio e itérbio, apresenta-se, na Figura 4, um diagrama esquemático do fracionamento de um licor contendo mistura destes elementos, visando a obtenção de soluções concentradas de ítrio e itérbio. Estes resultados refletem o comportamento de um sistema constituído por apenas 1 estágio de extração e operando com relação de fases aquoso/orgânico = 1/1. O conteúdo inovador desta etapa traduz-se na possibilidade de viabilização do fracionamento de mistura dos elementos do grupo das terras-raras pesadas em condições de baixa acidez.

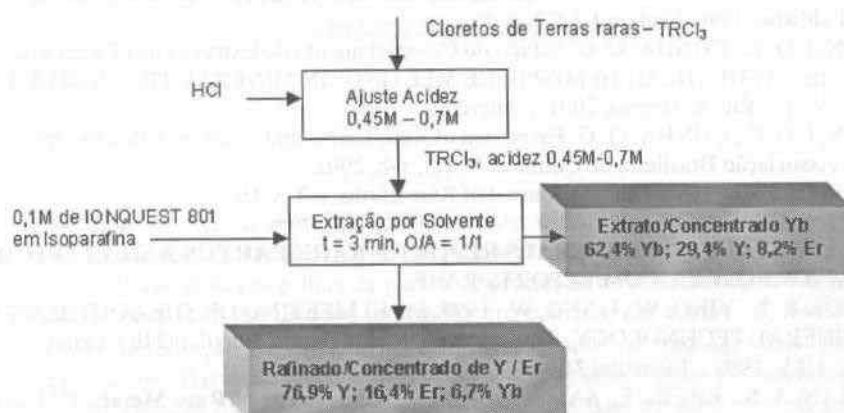


Figura 4 - Diagrama Esquemático do fracionamento da mistura ítrio / érbio / itérbio

CONCLUSÕES

O estudo do comportamento de extração de mistura dos elementos ítrio e itérbio em meio clorídrico, permitiu identificar potenciais condições de fracionamento do par ítrio/itérbio contido em licores provenientes da lixiviação dos concentrados de xenotima, empregando níveis de acidez inferiores aos convencionalmente adotados.

Utilizando-se uma solução contendo 0,38M (68,3%) de ítrio, 0,08M (14,9%) e 0,09M (16,5%) de itérbio, valores que simulam a composição tipicamente encontrada nos licores de xenotima, confirmou-se a viabilidade técnica do fracionamento da mistura, obtendo-se dessa forma duas frações concentradas: uma fração refinada, enriquecida com 76,9% de ítrio e contendo 16,4 de érbio e 6,7% de itérbio e a outra, uma fração extrato contendo 62,4% de itérbio, 29,4% de ítrio e 8,2% de érbio

Os resultados obtidos estimulam o avanço da pesquisa para uma etapa de operação em circuito contínuo, visando estabelecer a viabilidade tecnológica do processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM e a Escola de Química da UFRJ pelo apoio dado para a execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. - **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. 1ª Edição Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 1994.
- BARBOSA, J. P., RIBEIRO, R. A. AND CUNHA, O. G. Alkaline Leaching of a Xenotime Concentrate. In: VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY / XVIII ENTMH. V 2, p. 451 – 455, Rio de Janeiro, 2001. (Anais).
- HEDRICK, J. B. 2000. **U.S Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, p.134.
- KAPLAN, S. 1989. **Rare Earths: Worldwide, Markets, Applications, Technologies**. Norwalk, Business Communications Company, Inc.- BCC, GB- 118.
- LEIGH, G. L. 1990. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**, IUPAC Recommendations 1990. Blackwell Science Publisher 1990. Section I-3.8.2, p. 43.
- MASSON, I. O. C., CUNHA, O. G. Estudo do Comportamento de Extração dos Elementos das Terra-Raras e do Ítrio. In: VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY / XVIII ENTMH. V , p. . Rio de Janeiro, 2001. (Anais).
- MASSON, I. O. C., CUNHA, O. G. Extraction of Rare-Earths and Yttrium with a Phosphonic Solvent. *Anais da Associação Brasileira de Química*, 51 (1), 1-8, 2002.
- Rare-Earths in China 1998. *Chinese Journal of Rare Earths*, n.3, v.16.
- ROSKILL METALS AND MINERALS REPORTS- RARE-EARTHS AND YTTRIUM –**
[HTTP://WWW.ROSKILL.COM/REPORTS/RARE](http://www.roskill.com/reports/rare)
- SANTOS, R. L., YING, W., UANG, W. 1999. In: III MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil. p.210 (Anais).
- TOURRE J. M. 1999.. *Industrial Minerals*, n.376, p.37.
- ZELIKMAN, A. N., KREIN, E., SAMSONOV, G. V. **Metallurgy of Rare Metals**. 2nd Edition, . 1964. Moskva, 2nd ed., 1964 Belyaevskaya. 2: The Rare-Earth Metals, cap. VI, p. 258-300.