

ESTUDO FRACIONAMENTO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS PESADOS POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM ÊNFASE NA SEPARAÇÃO DE TÉRBIÓ

Renata D. Abreu, Carlos A. Morais

Serviço de Tecnologia Mineral, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDNT/CNEN
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, 30.123-970 - Belo Horizonte, MG, e-mail:
cmorais@cdtn.br - rda@cdtn.br

RESUMO

O presente trabalho descreve o estudo do fracionamento de elementos das terras raras (ETR) a partir de um concentrado de TR pesadas através da técnica de extração por solventes. Foram investigados sete extratantes: três ácidos organofosforados (DEHPA, IONQUEST[®]801 e CYANEX[®]272), uma mistura de DEHPA/TOPO (éster neutro) e três aminas (ALAMINE[®]336, ALIQUAT[®]336 e PRIMENE[®]JM-T). Os extratantes organofosforados foram investigados em meio clorídrico e sulfúrico e as aminas em meio sulfúrico. As variáveis de processo investigadas foram: concentração do agente extratante, acidez da fase aquosa, tempo de contato e concentração do agente reextratante (solução de ácido clorídrico). Os melhores fatores de separação para os elementos adjacentes foram obtidos com DEHPA e IONQUEST[®]801. Para DEHPA 1,0 mol.L⁻¹ em acidez inicial de 0,3 mol.L⁻¹ os fatores de separação foram: 2,5 Tb/Dy, 2,1 Dy/Ho, 1,9 Ho/Er, 2,0 Ho/Y e 1,1 Y/Er; para IONQUEST[®]801 1,0 mol.L⁻¹ em 0,3 mol.L⁻¹ de H⁺ obteve-se 2,7 Tb/Dy, 2,4 Dy/Ho, 2,1 Ho/Er, 2,1 Ho/Y e 1,5 Y/Er.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) são importantes na área dos materiais avançados e sua aplicação na indústria aumenta a cada ano. Devido à crescente demanda, a separação e purificação dos ETR ganharam importância considerável nas últimas décadas. Estudos de extração por solventes dos ETR puros têm sido extensivamente realizados em diferentes meios e com diversos extratantes, no entanto, apenas alguns destes têm sido utilizados industrialmente. Entre eles estão os trocadores catiônicos como DEHPA, IONQUEST[®]801 e o ÁCIDO VERSÁTICO[®]; extratantes neutros como tri-n-butil-fosfato (TBP) e aminas (ALIQUAT[®]336) (Gupta e Krishnamurth, 2005). A obtenção dos elementos TR com elevado grau de pureza geralmente exige um grande número de estágios de separação em circuito em contracorrente. A eficiência de extração de TR com extratantes ácidos organofosforados como DEHPA e IONQUEST[®]801 obedece a seguinte ordem $La < Ce < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy < Ho < Er < Tm < Yb < Lu$, ou seja, aumenta com o aumento do número atômico dos elementos ao longo da série lantanídica. No caso dos extratantes aniônicos como as aminas (PRIMENE[®]JMT), a ordem de extração é invertida (Sato, 1989; Morais e Ciminelli, 2007). IONQUEST[®]801 foi aplicado para obter óxido de disprósio de grau nuclear através de um circuito duplo de extração por solvente em contracorrente com 54 estágios (Anitha, Kotekar e Singh, 2009). Dy e Tb foram simultaneamente purificados a partir de um concentrado de Dy utilizando IONQUEST[®]801 como extratante (Mishra, Singh e Gupta, 2000).

O objetivo deste trabalho é a obtenção de térbio de elevada pureza a partir de uma fração de TR pesadas. As variáveis de processo tais como acidez livre, concentração de TR, relação volumétrica entre as fases, tempo de contato, concentração de extratante e as condições de lavagem e reextração foram otimizadas em escala de bancada.

2. METODOLOGIA

2.1 Reagentes e soluções

Os extratantes e solventes orgânicos foram utilizados sem prévia purificação. DEHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) 97% m/m e IONQUEST[®]801 (ácido 2-etilhexil fosfônico) 96,5 % m/m foram fornecidos pela Albright & Wilson Americas Inc. CYANEX[®]272 (ácido bis-4,4-trimetilpentil fosfínico) 99 % m/m e TOPO (óxido trioctil fosfínico) foram fornecidos pela Cytec do Brasil Ltda. As aminas (PRIMENE[®]JM-T, ALAMINE[®]336 e ALIQUAT[®]336) e o TRIDECANOL (98 % m/m) usado como modificador no caso das aminas foram fornecidos pela “Cognis do Brasil Ltda” e o EXXSOL[®]D100 (querosene purificado), usado como diluente para todos os solventes orgânicos, foi fornecido pela Exxon Chemicals Ltda.

Os ácidos sulfúrico e clorídrico (H₂SO₄ e HCl) usados nos experimentos foram de grau analítico. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada. O licor clorídrico foi obtido a partir da lixiviação do carbonato de TR pesadas proveniente do fracionamento do licor obtido a partir da abertura química da monazita nos grupos de TR leves, médios e pesados. A Tabela I apresenta as concentrações de TR encontradas no carbonato fornecido pela Indústrias Nucleares do Brasil S.A. - INB e nos licores clorídrico e sulfúrico de TR preparados a partir do carbonato.

Tabela I: Composição de TR no carbonato e nas soluções aquosas

Composição	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Y
Carbonato de TR (% m/m)	0.01	<0.01	0.05	2.30	8.71	1.05	1.84	31.0
Licor clorídrico de TR (g.L ⁻¹)*	<0.01	<0.01	0.32	4.42	16.3	1.57	3,06	55.5
Licor sulfúrico de TR (g.L ⁻¹)	<0.01	<0.01	0.07	1.00	4.36	0.53	0.87	19.5

* Solução-mãe

2.2 Experimentos descontínuos

Os experimentos de extração e reextração foram realizados em béquer de 150 mL sob agitação mecânica à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), usando volumes iguais (20 mL) das fases orgânica e aquosa. Após contato, a mistura foi transferida para um funil de separação e as fases foram coletadas separadamente. O teor dos metais em cada fase foi determinado por espectrometria de raios-X (sistema KEVEX) (Morais e Ciminelli, 2001).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Etapa de extração

Definição do agente extratante: Sabe-se que os extratantes organofosforados extraem espécies catiônicas, enquanto as aminas extraem espécies aniônicas ou neutras (Morais & Ciminelli, 2007). Em meio clorídrico, os ETR encontram-se em forma catiônica, todavia, em meio sulfúrico, eles podem formar espécies aniônicas. Os extratantes ácidos investigados podem quebrar as ligações dos complexos metálicos extraíndo as espécies metálicas.

Nesta etapa foi investigada a influência de sete agentes extratantes visando à obtenção dos melhores fatores de separação dos ETR adjacentes: três ácidos organofosforados (DEHPA, IONQUEST[®]801 e CIANEX[®]272), investigados em meio clorídrico e sulfúrico; três aminas (ALAMINE[®]336, ALIQUAT[®]336 e PRIMENE[®]JM-T), investigadas em meio sulfúrico e uma mistura de ácido organofosforado (DEHPA) com ester neutro (TOPO), investigada em meio clorídrico. A concentração dos extratantes foi 1,0 mol.L⁻¹, exceto do TOPO na mistura que foi de 0,25 mol.L⁻¹. O teor de TR totais nos licores foi 30 g.L⁻¹ e o pH foi 1,0. Os resultados destes experimentos apresentados estão apresentados na Tabela II.

Tabela II: Porcentagem de extração de TR para diversos extratantes

Extratante	Extração (%)									
	Meio clorídrico					Meio Sulfúrico				
	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tb	Dy	Ho	Y	Er
DEHPA	41,4	61,1	73,1	81,3	84,2	55,4	72,9	89,1	90,7	90,1
IONQUEST 801	14,3	29,6	46,3	58,6	70,8	15,4	27,1	50,0	62,5	67,0
CIANEX 272	<0,01	7,41	8,96	10,3	19,2	7,7	4,2	5,2	11,7	6,0
ALAMINE 336	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ALIQUAT 336	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PRIMENE JM-T	-	-	-	-	-	77,7	75,0	72,4	64,1	67,0
DEHPA + TOPO	7,71	23,1	34,9	42,0	45,2	-	-	-	-	-

Nas condições experimentais investigadas, tanto em meio sulfúrico quanto em meio clorídrico, o CYANEX[®]272 se mostrou menos eficiente que os outros extratantes organofosforados. Dentre os extratantes aniônicos investigados, o PRIMENE[®]JM-T foi o único que se apresentou eficiente na extração dos ETR. Os fatores de separação (FS) para os elementos adjacentes obtidos para os extratantes DEHPA, IONQUEST, PRIMENE[®]JM-T e a mistura DEHPA/TOPO estão apresentados na Tabela III.

Tabela III: Fator de separação para os ETR pesados adjacentes

Sistema	Tb/Dy	Dy/Ho	Ho/Er	Ho/Y	Y/Er
DEHPA - HCl	2,2	1,7	2,0	1,6	1,2
DEHPA - H ₂ SO ₄	2,2	3,0	1,1	1,2	1,1
IONQUEST - HCl	2,5	2,0	2,8	1,7	1,2
IONQUEST - H ₂ SO ₄	2,1	2,7	2,0	1,7	1,2
DEHPA/TOPO - HCl	2,0	1,7	1,6	1,7	1,0
PRIMENE - H ₂ SO ₄	1,2	1,1	1,3	1,5	1,1

Na separação de metais, o fator de separação é geralmente uma variável mais importante que o coeficiente de extração. O fator de separação e a porcentagem de extração foram melhores para DEHPA e IONQUEST[®]801. Durante os experimentos, observou-se que para estes extratantes, os sistemas constituídos de meio clorídrico, apresentaram comportamento mais favorável (melhor coalescência entre as fases) que os apresentados em meio sulfúrico. A investigação das demais variáveis da etapa de extração foi realizada em meio clorídrico com DEHPA e IONQUEST.

Acidez da solução de TR: A acidez da solução aquosa de TR é uma importante variável na separação de metais pela técnica de extração por solventes. Após a escolha do extratante e do meio, foi investigada a influência da acidez da fase aquosa. O efeito da concentração de H⁺ foi estudada no intervalo de 0,3 a 3,0 mol.L⁻¹, nas seguintes condições: teor de TR de 30 g.L⁻¹, A/O 1,0, tempo de contato de 10 min. e concentração de extratante de 1,0 mol.L⁻¹. Os resultados obtidos nestes experimentos estão apresentados na Figura 1.

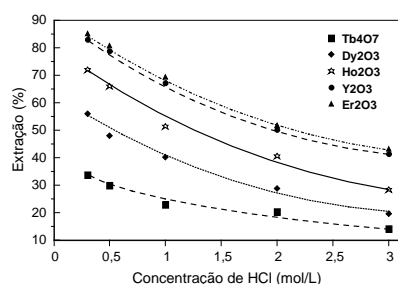


Figura 1a: Influência da acidez da fase aquosa na extração dos ETR pesados com DEHPA

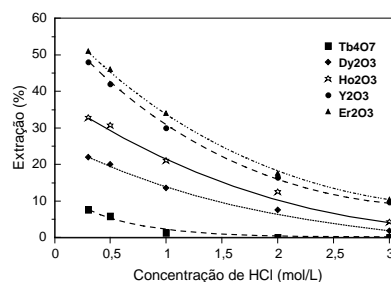
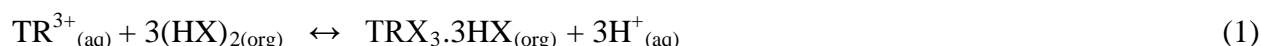


Figura 1b: Influência da acidez da fase aquosa na extração dos ETR pesados com IONQUEST@801

De acordo com a Figura 1 observou-se maior porcentagem de extração dos ETR em menor concentração H^+ . Pode-se observar que com o aumento da acidez ocorre uma diminuição da seletividade de extração, o que não é interessante para este estudo. O estudo das outras variáveis envolvidas na etapa de extração se estendeu em meio clorídrico, com DEHPA e IONQUEST[®]801 em acidez inicial de 0.3 e 1.0 mol.L⁻¹.

Tempo de contato: O efeito do tempo de contato foi investigado no intervalo entre 5 e 15 minutos. Neste intervalo não foi observado nenhum efeito significativo tanto na extração quanto no fator de separação entre os ETR.

Concentração de extratante, teor de TR e razão volumétrica entre as fases orgânica/aquosa: A concentração de DEHPA e IONQUEST[®]801 foi investigada no intervalo de 0,5 a 2,0 mol.L⁻¹ e a concentração de TR foi investigada no intervalo de 15 g.L⁻¹ a 20 g.L⁻¹. A relação de fases foi estudada entre 1/3 e 3/1. Nenhuma variação significativa no fator de separação entre os ETR foi observada para estas variáveis no intervalo investigado. No entanto, quando DEHPA foi utilizado, a viscosidade do solvente aumentou significativamente quando a relação TR/extratante também aumentou, tornando a separação de fases difícil; o que não ocorre com IONQUEST[®]801. De acordo com a literatura (Gupta e Krishnamurth, 2005; Morais e Ciminelli, 2004), a extração dos ETR tanto para DEHPA quanto para IONQUEST ocorre de acordo com a Equação 1, onde a razão TR/extratante (HX) é 1/6.



Considerando a massa molecular de cada elemento e sua concentração no licor clorídrico, a média ponderada da massa molecular obtida é igual a 112 g.mol⁻¹. Portanto, de acordo com a Equação 1, o ponto de saturação é aproximadamente 18,7 g.L⁻¹ de TR. Para o DEHPA carregado com 16,6 g.L⁻¹ de TR observou-se a formação de uma terceira fase e para 20 g.L⁻¹ de TR ocorreu a formação de um grude. Para o IONQUEST[®]801 o ponto de saturação encontrado foi 15,0 g.L⁻¹ de TR.

3.2 Reextração

Os experimentos de reextração foram realizados com ácido clorídrico sendo sua concentração investigada no intervalo entre 0,5 mol.L⁻¹ e 5,0 mol.L⁻¹, na relação volumétrica (O/A) igual a 1,0 tanto para o DEHPA como para o IONQUEST[®]801. O tempo de contato foi de 10 min. e o tempo de separação inferior a 1 min. O carregamento dos solventes foi obtido através de um único contato descontínuo da fase orgânica com a fase aquosa durante 10 min. Para o DEHPA, a razão volumétrica (A/O) foi 2/3 e para o IONQUEST foi 1/1. A concentração de TR nos solventes carregados está apresentado na Tabela IV.

Tabela IV: Concentração de TR nos solventes carregados

Solvente / Teor (g.L ⁻¹)	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Y	TR _{totais}
DEHPA carregado	<0,05	0,46	2,53	0,35	0,70	10,5	14,5
IONQUEST 801 carregado	<0,05	0,11	1,05	0,22	0,66	9,05	11,1

Os experimentos realizados em baixa concentração de HCl visaram a remoção do Tb extraído, considerando a etapa de lavagem no circuito contínuo. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 2a e 2b.

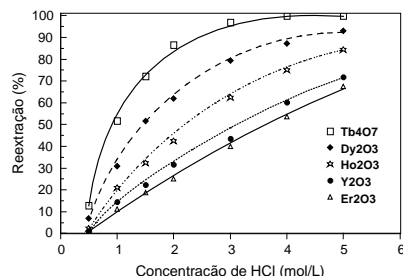


Figura 2a: Influência da concentração de HCl na reextração de TR a partir do DEHPA

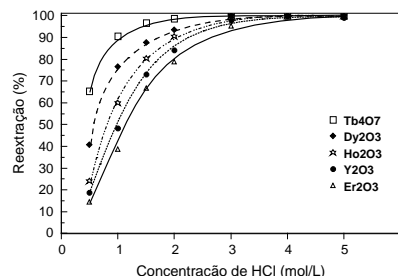


Figura 2b: Influência da concentração de HCl na reextração de TR a partir do IONQUEST®801

De acordo com as Figuras 2a e 2b, a reextração dos ETR a partir do IONQUEST®801 carregado é mais eficiente quando comparada ao DEHPA. Quando $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl foi utilizado com IONQUEST®801, 65% do Tb foi reextraído, sendo que no caso do DEHPA, apenas 10% do Tb foi removido a partir da fase orgânica. Isto significa que a etapa de lavagem, objetivando a remoção do Tb co-extraído, pode ser realizada em baixa concentração de HCl e a reextração dos outros ETR pode ser realizado com HCl variando entre $2,0$ e $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. No entanto para o DEHPA, é requerida uma acidez em torno de $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. As Figuras 2a e 2b mostram que a reextração com HCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a partir do IONQUEST®801 é mais eficiente que a reextração a partir do DEHPA com $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

Lavagem: Os extratantes organofosforados extraem os ETR pesados preferencialmente aos mais leves; no entanto, todos os metais em solução são extraídos mesmo em diferentes proporções. No caso deste estudo, o interesse é que os elementos Dy, Ho, Y e Er sejam extraídos pelo solvente, mas que o Tb permaneça na fase aquosa (refinado). A etapa de lavagem é fundamental para retornar o Tb extraído para a fase aquosa.

Nesta etapa, investigou-se o comportamento do sistema DEHPA-TR e IONQUEST-TR em diferentes concentrações de HCl e relações de fases. Para o IONQUEST, as condições investigadas foram: HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$; e O/A de 4/1 e 6/1. Para o DEHPA utilizou-se HCl $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ nas relações O/A também de 4/1 e 6/1. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Tabela V.

Tabela V: Porcentagem de reextração dos ETR visando à etapa lavagem.

Sistema	[HCl] (mol.L^{-1})	O/A	Tb	Dy	Ho	Er	Y
DEHPA-TR	1,5	4	41,51	22,81	12,69	5,91	5,52
DEHPA-TR	1,5	6	37,74	23,39	11,44	4,42	4,60
DEHPA-TR	2,0	4	51,89	30,70	20,90	8,60	9,66
DEHPA-TR	2,0	6	47,17	27,49	16,42	7,53	6,44
IONQUEST - TR	0,5	4	38,33	17,14	5,00	5,23	5,00
IONQUEST - TR	0,5	6	25,56	11,43	3,26	3,33	3,33
IONQUEST - TR	1,0	4	55,00	33,93	25,00	12,95	11,07
IONQUEST - TR	1,0	6	54,44	30,95	23,48	12,58	11,19

De acordo com a Tabela V, os melhores resultados foram obtidos para as menores concentrações de HCl, ou seja, $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para o sistema DEHPA-TR e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para o sistema IONQUEST-TR. Nestas condições, observou-se uma boa reextração do Tb, com reextrações dos elementos Dy, Ho, Er e Y relativamente inferiores às obtidas com $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl (sistema DEHPA-TR) e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl (sistema IONQUEST-TR).

Diagrama de McCabe-Thiele: Na sequência dos experimentos construiu-se as isotermas de reextração para os sistemas DEHPA carregado - HCl $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e IONQUEST[®]801 carregado - HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. As isotermas foram construídas mediante experimentos sucessivos de esgotamento do solvente e carregamento da fase aquosa. Os diagramas de McCabe-Thiele traçados a partir destas isotermas indicaram que para o sistema IONQUEST[®]801 - HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 estágios de reextração utilizando uma relação de fases O/A de 4/1 são suficientes para a reextração de todos os ETR presentes no solvente, gerando um re-extrato carregado com aproximadamente 50 g.L^{-1} de Tr_2O_3 , enquanto para o sistema DEHPA - HCl $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$, observou-se que para a mesma relação de fases seriam necessários aproximadamente 15 estágios de reextração para o esgotamento completo do solvente. Isto significa que a reextração dos ETR pesados da fase orgânica após a separação do Tb a partir do IONQUEST[®]801 pode ser realizada em uma menor concentração de HCl e com menor número de estágios quando comparada ao DEHPA.

4. CONCLUSÕES

Considerando os extratantes investigados, o DEHPA e o IONQUEST[®]801 apresentaram melhor desempenho na extração dos ETR pesados. Para esses extratantes, o meio clorídrico apresentou-se mais adequado que o sistema sulfúrico. Os melhores resultados foram observados em acidez inicial da fase aquosa de 0,3 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Entre todas as variáveis investigadas com DEHPA e IONQUEST[®]801, os melhores fatores de separação entre os ETR adjacentes foram obtidos com IONQUEST. A interação TR/IONQUEST[®]801 é menor que a interação TR/DEHPA, o que favorece a etapa de re-extração. Isto torna o IONQUEST[®]801 mais indicado para a separação dos ETR pesados. Neste caso, a re-extração pode ser realizada com solução de HCl variando entre 2,0 e $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Para o DEHPA, a re-extração deve ser realizada com concentrações de HCl igual ou superior a $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O número de estágios necessários para a reextração com IONQUEST[®]801 é também menor do que o número requerido para a reextração com DEHPA.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e aos técnicos do CDTN que participaram da execução deste trabalho, em especial a José dos Santos Jorge Pereira.

6. REFERÊNCIAS

Anitha, M., Kotekar, M.H. & Singh, H. Recent developments in studies on separation process in order to obtain nuclear grade dysprosium oxide. *Desalination and water treatment*, 12, p. 28-33, 2009.

Gupta, C.K. & Krishnamurth, N. *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC PRESS, p. 168-191, 2005.

Mishra, S.L., Singh, H. & Gupta, C.K. Simultaneous purification of dysprosium and terbium from dysprosium concentrate using 2-ethyl hexyl phosphoric acid mono-2-ethyl hexyl ester as an extractant. *Hydrometallurgy*, 56, p. 33-40, 2000.

Morais, C.A. & Ciminelli, V.S.T. Recovery of europium by chemical reduction of a commercial solution of europium and gadolinium chlorides. *Hydrometallurgy*, 60, p. 247–253, 2001.

Morais, C.A. & Ciminelli, V.S.T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 73, p. 237–244, 2004.

Morais, C.A. & Ciminelli, V. S. T. Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III). *Minerals Engineering*, 20, p.747 – 752, 2007.

Sato, T. Liquid – liquid extraction of rare - earths elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy*, 22, p. 121-140, 1989.