

USO DE DTPA COMO AGENTE MASCARANTE NA EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS COM ALIQUAT 336⁽⁰¹⁾

Julia Satie Morita Nobre⁽⁰²⁾
Dolores Ribeiro Ricci Lazar⁽⁰²⁾
Vera Lúcia Ribeiro Salvador⁽⁰²⁾
José Octavio Armani Paschoal⁽⁰²⁾
Ivano Gebhardt Rolf Gutz⁽⁰³⁾

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, um estudo relativo ao comportamento de extração de lantânio, neodímio e praseodímio com cloreto de tricaprilmônio (Aliquat 336), na presença do complexante ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e de nitrato de amônio como agente salino. Além da avaliação de alguns diluentes, definiu-se o método de condicionamento da fase orgânica e estudou-se a influência dos parâmetros pH de equilíbrio, tempo de contactação e concentração de DTPA.

Os resultados obtidos mostraram-se promissores para a separação das terras raras leves, com base na extração preferencial de lantânio para a fase orgânica. Observou-se que os rendimentos de extração diminuem gradativamente com o aumento do número atômico, comportamento este favorecido pela adição de DTPA. A eficiência propiciada pela presença deste complexante na fase aquosa é traduzida pelo aumento significativo dos valores dos coeficientes de separação dos pares lantânio/neodímio, lantânio/praseodímio e neodímio/praseodímio, nas condições de processo utilizadas. Verificou-se que o comportamento de extração apresenta uma forte dependência com a acidez das soluções de equilíbrio, particularmente em função da natureza das reações de complexação das terras raras com o ácido aminocarboxílico.

Palavras chaves: Terras Raras, Extração com Solventes, Aliquat 336

¹ Trabalho a ser apresentado ao XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, São Pedro, S.P., 23 a 26 de agosto de 1998

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Comissão Nacional de Energia Nuclear

³ Instituto de Química – Universidade de São Paulo

INTRODUÇÃO

Os sistemas de extração mais empregados em processos comerciais de separação de terras raras baseiam-se em derivados de ácido fosfórico, como é o caso do ácido di(2-etilhexil)ortofosfórico (D2EHPA) e do fosfato de tri-n-butila (TBP) e, em menor extensão, em sais de amônio quaternário, dos quais o cloreto de tricaprilmometil amônio (Aliquat 336) é um dos mais utilizados^{1,2,3}.

O uso de Aliquat 336, em particular, tem apresentado um interesse crescente no processamento de terras raras leves, as quais são extraídas preferencialmente por esta classe de solventes, ao contrário dos agentes organofosforados.^{2,3}

Este sistema é caracterizado pelo uso de soluções fortemente salinas, particularmente nitratos, dentre os quais encontra maior aplicação comercial o nitrato de amônio, embora o sal de potássio apresente maior eficiência nas reações de deslocamento das águas de hidratação das espécies presentes na fase aquosa. A separação das terras raras neste sistema é frequentemente associada ao uso de agentes quelantes, notadamente os ácidos aminocarboxílicos. Estes reagentes são empregados com a função de complexar preferencialmente os elementos de maior número atômico, favorecendo sua permanência na fase aquosa, aumentando, conseqüentemente, os seus valores de coeficientes de separação. Dentre os reagentes mais utilizados, neste último caso, destaca-se o ácido dietilenotriaminopentaacético, em função de sua maior solubilidade em água e maiores valores de constantes de estabilidade com esses elementos.³ Os valores das constantes de estabilidade dos elementos terras raras com DTPA são ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Constantes de Estabilidade de Complexos TR - DTPA⁴

Elemento	La	Pr	Nd	Sm
pK	19,48	21,07	21,60	22,34

Nota: Valores obtidos a 25° C, força iônica 0,1 mol/L.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais, Equipamentos e Métodos

Dentre os reagentes empregados neste estudo destacam-se o cloreto de tricaprilmometil amônio, comercializado pela Aldrich como Aliquat 336, o ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) de pureza 98%, da Fluka e os diluentes varsol e isododecano de grau comercial. Os demais reagentes utilizados são de grau analítico.

Empregou-se, como material de partida, um concentrado de terras raras proveniente do processo de separação de lantânio por precipitação em meio amoniacal, a partir de um carbonato de didímio produzido na Nuclemon. A composição desse material é apresentada na Tabela 2. As fases aquosas foram preparadas previamente, com a adição do reagente complexante DTPA e agente salino NH_4NO_3 , e ajuste de pH seguido de período de envelhecimento de aproximadamente 24 horas.

Tabela 2 - Composição do Material de Partida

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm
Teor (% TR/TR totais)	24,7	6,9	14,1	52,5	1,8

Os experimentos de extração foram realizados segundo a técnica de contactação única, utilizando-se funis de separação de vidro de 60 ml. A agitação das fases em todos os testes foi conduzida em agitador orbital marca FANEM.

O controle analítico de processo foi realizado utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X. O procedimento adotado consistiu na deposição das amostras em papel de filtro Millipore e determinação das terras raras individuais no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da Rigaku, modelo RIX 3000.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

• Condicionamento da Fase Orgânica

A etapa de conversão para a forma nitrato do sal de amônio quaternário, comercializado na forma cloreto, foi estudada em duas séries de testes, utilizando-se uma fase orgânica constituída por Aliquat 336 diluída em tolueno.

Na primeira, denominada “*Série 1*”, testou-se a eficiência de tratamento de uma fase orgânica de concentração 0,656 mol/L com solução de HNO_3 1 mol/L e solução de NH_4NO_3 1 mol/L, utilizando-se a relação volumétrica de fases orgânico/aquoso = 1 e tempo de agitação mecânica de 10 minutos.

Na “*Série 2*”, avaliou-se o condicionamento de fases orgânicas Aliquat 336/tolueno, variando-se a concentração do extrator no intervalo de 0,219 a 1,319 mol/L e fixando-se a concentração da solução NH_4NO_3 em 1 mol/L, conforme dados apresentados na Tabela 3.

A eficiência de conversão foi controlada por meio de reações de toque com solução de AgNO_3 . As fases aquosas de lavagens foram analisadas por titulometria com solução padrão de NaOH 0,1 mol/L, para determinação da quantidade tanto do ácido residual presente na fase aquosa de lavagem exaurida

(correspondente ao ácido extraído na fase de condicionamento), como da fração do ácido removido da fase orgânica tratada.

As fases orgânicas utilizadas nas séries de extração foram tratadas com solução de NH_4NO_3 1 mol/L em 4 estágios, e relação volumétrica orgânico/aquoso = 1.

Tabela 3: Condições de condicionamento da fase orgânica ALQ 336- tolueno

[ALQ336] (mol/L)	Número de contactações com NH_4NO_3 1 mol/L
0,22	3
0,44	3
0,66	4
0,88	4
1,09	5
1,32	5

Obs: Os testes foram conduzidos com relação volumétrica orgânico/aquoso = 1 e tempo de contactação de 10 minutos.

- Definição do Diluente

Foram testados, na “*Série 3*”, os solventes: tolueno, xileno, benzeno, varsol e isododecano como diluentes para Aliquat 336. As condições de processo utilizadas nesta série são descritas na Tabela 4.

- Influência do Tempo de Contactação

O tempo de equilíbrio deste sistema foi avaliado, na “*Série 4*”, no intervalo de 1 a 60 minutos, nas condições apresentadas na Tabela 4.

- Influência do pH de Equilíbrio de Extração

Avaliou-se, nos testes da “*Série 5*”, a eficiência de extração de terras raras variando-se o pH de equilíbrio no intervalo de 0,4 a 8,2, nas condições mostradas na Tabela 4. Os diferentes valores de pH foram obtidos pela adição de solução de NH_4OH à fase aquosa inicial, ressaltando-se ainda que a variação de volume foi considerada, quando significativa, nos cálculos de coeficientes de distribuição.

- Influência da Concentração de DTPA

A concentração do agente complexante na fase aquosa de extração foi variada, nos testes da “Série 6”, no intervalo de 0 a 0,20 mol/L; as condições de processo utilizadas estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de Processo utilizadas nos testes das Séries 3, 4, 5 e 6.

Parâmetros avaliados	Condições de Processo			
	Série 3	Série 4	Série 5	Série 6
[TR ₂ O ₃] (g/L)	26,06	26,06	26,06	26,06
[ALQ 336] (mol/L)	0,656	0,656	0,656	0,656
tempo de contactação (min)	10	1 a 60	10	10
pH de equilíbrio	3,0	3,0	0,4 a 8,2	3,0
[DTPA] (mmol/L)	0,102	0,102	0,102	0 a 0,204
[NH ₄ NO ₃] (g/L)	300	300	300	300

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Condicionamento da Fase Orgânica

Verificou-se, na “Série 1”, que a eficiência de conversão de Aliquat 336 é a mesma para NH₄NO₃ e HNO₃; em ambos os casos, a partir de quatro contactações, o íon cloreto não é mais detectado na fase aquosa do refinado, indicando a finalização da conversão da amina para a forma nitrato. Não foi observada, nestes experimentos, variação mensurável dos volumes das fases aquosa e orgânica.

Constatou-se, a partir das análises titulométricas das fases aquosas de lavagem após o tratamento, a extração de 0,3 moles de HNO₃ por litro de fase orgânica tratada, nos ensaios de tratamento com ácido nítrico. Os primeiros experimentos de extração com a fase orgânica tratada mostraram, adicionalmente, que a presença do ácido altera significativamente o pH de

equilíbrio de extração, dificultando o controle desse parâmetro no processo. Este efeito pode ser evitado pelo uso de NH_4NO_3 na etapa de condicionamento.

A remoção do ácido nítrico extraído foi conduzida em 4 contactações com água destilada, utilizando-se a relação de fases orgânico/aquoso = 2, até a não detecção de ácido na fase aquosa de lavagem, controlada com papel indicador.

Os resultados relativos à “*Série 2*”, apresentados na Tabela 3, indicaram que o número de contactações necessárias para a obtenção de uma conversão completa depende da concentração do extrator na fase orgânica, variando de 3 a 5 contactações no intervalo estudado.

- Escolha do Diluente

Os resultados de rendimentos de extração das terras raras para os diversos diluentes da “*Série 4*”, são apresentados na Tabela 5. Observou-se que os solventes aromáticos tolueno, xileno e benzeno apresentaram um bom desempenho para o Aliquat 336, no que se refere aos rendimentos de recuperação de terras raras. Nos testes com varsol e isododecano foi observada a formação de três fases durante as operações de condicionamento da fase orgânica, em decorrência da redução da solubilidade da amina, o que inviabiliza o emprego desses solventes no sistema. Optou-se pelo uso do tolueno como diluente para o presente estudo, tendo em vista a maior disponibilidade desse solvente.

Tabela 5: Valores de rendimentos de extração de terras raras para sistemas de extração preparados com diversos diluentes (ALQ 336-diluente- NH_4NO_3 -DTPA)

Elemento	Rendimento de Extração (%)		
	Tolueno	Xileno	Benzeno
Lantânio	90,1	91,2	89,7
Praseodímio	38,4	36,1	37,8
Neodímio	19,3	21,7	20,2

- Influência do Tempo de Contactação

Os resultados obtidos nesta fase são apresentados na Figura 1. Observa-se que o tempo de equilíbrio é atingido prontamente a partir de 1 minuto, não sendo observadas variações significativas ao longo do intervalo estudado.

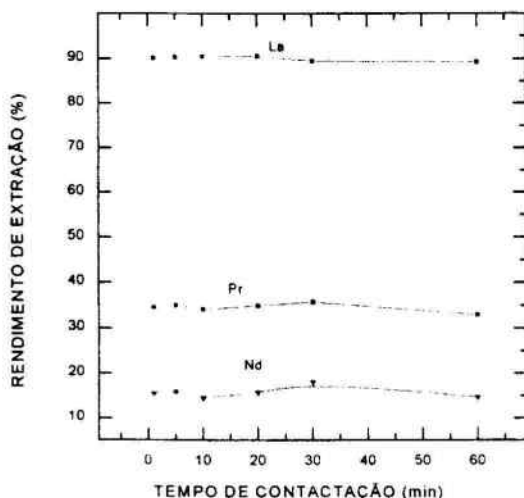


Figura 1: Curvas de rendimento de extração de terras raras em função do tempo de contactação (*Série 4*).

- Influência do pH de Equilíbrio

O comportamento de extração das terras raras, em função do pH de equilíbrio, são mostrados na Figura 2. Os coeficientes de distribuição apresentam um aumento acentuado com o aumento do pH, sugerindo que, em condição de acidez elevada, ocorre a competição do ácido nítrico pelo agente extrator, com as espécies formadas pelos elementos terras raras. As curvas apresentam valores máximos nos pHs 2,1, 1,2 e 1,0, para lantânio, praseodímio e neodímio, respectivamente. A partir desses pontos, os rendimentos de extração mostram uma diminuição gradual, possivelmente indicando a região de acidez na qual ocorre a formação de complexos das terras raras com DTPA, favorecendo sua permanência na fase aquosa. Pode-se observar, na Figura 2, que os valores máximos de coeficientes de distribuição são atingidos em pH menores, quanto maiores são as constantes de equilíbrio dos complexos TR-DTPA, e portanto quanto mais estáveis são esses complexos. O limite superior de pH de equilíbrio operacional determinado foi de 6,2; as fases aquosas finais apresentaram forte turbidez para valores de pH 7,2, 7,8 e 8,2, indicando a ocorrência de reações de hidrólise das terras raras presentes.

- Influência da Concentração de DTPA

O efeito da concentração do agente quelante na fase aquosa é ilustrado na Figura 3. Inicialmente, pode-se observar que, na ausência de DTPA, os

rendimentos obtidos de extração das terras raras são superiores a 80 %, sem diferenças significativas de comportamento. Constata-se que a adição de DTPA exerce um efeito significativo na transferência das terras raras para a fase orgânica: os rendimentos de extração sofrem uma diminuição acentuada à medida em que aumenta a concentração do quelante, decorrente das reações de complexação, e causando sua permanência na fase aquosa. Esse efeito mostrou-se mais significativo para o neodímio, resultado este concordante com o fato de que os valores das constantes de estabilidade dos complexos de terras raras com DTPA são maiores para os elementos de maior número atômico. No caso do lantânio, observa-se que a influência da presença de DTPA somente se faz sentir a partir de 0,11 mol/L de quelante. Pode-se observar, adicionalmente, a ocorrência de uma extração residual mesmo para concentrações elevadas de DTPA, decorrente do equilíbrio entre as reações das terras raras com este complexante e de extração com ALQ 336.

Na Figura 4 apresenta-se o comportamento dos coeficientes de separação de terras raras em função da concentração de DTPA. Os valores de coeficientes de separação obtidos nesta série, de 36,8 para La/Nd, 14,8 para La/Pr e de 2,7 para Pr/Nd, indicam que a adição do complexante exerce um papel fundamental no aumento da eficiência de separação neste sistema de extração.

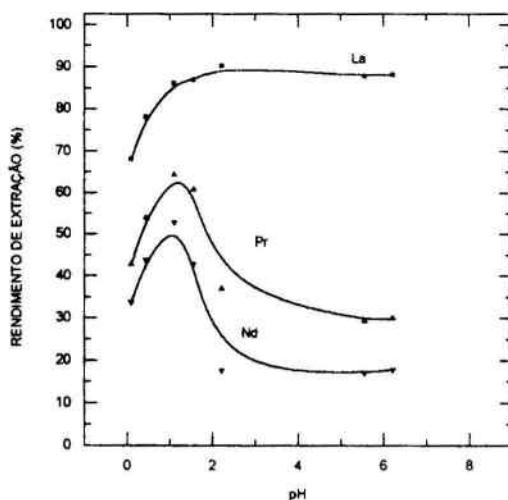


Figura 2: Curvas de rendimento de extração de terras raras em função do pH de equilíbrio (*Série 5*).

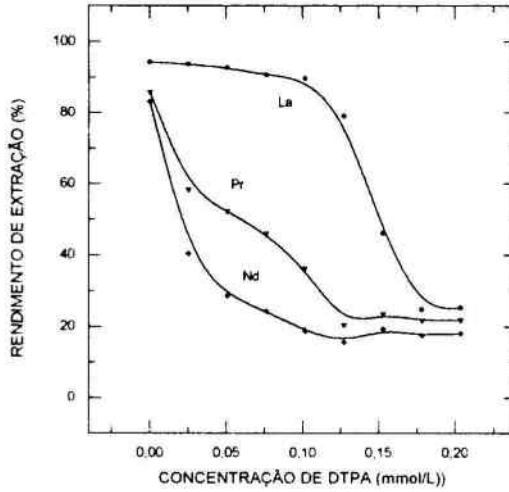


Figura 3: Curvas de rendimento de extração de terras raras em função da concentração de DTPA (*Série 6*).

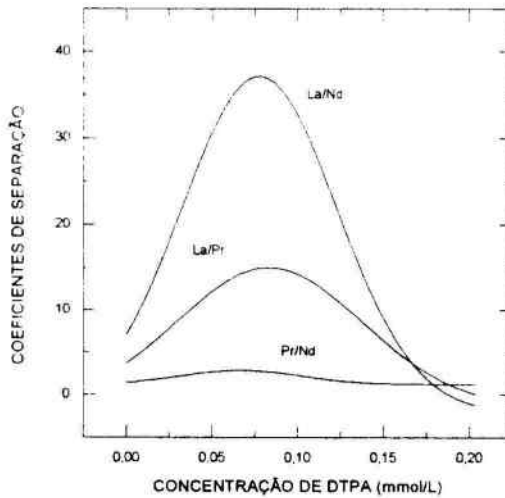


Figura 4: Comportamento dos coeficientes de separação de terras raras em função da concentração de DTPA (*Série 6*).

CONCLUSÕES

O processo de conversão do agente extrator Aliquat 336 para a forma nitrato foi definido em 4 estágios de contactação com NH_4NO_3 1 mol/L e HNO_3 1 mol/L, neste último caso, requerendo um tratamento posterior com 4 estágios de lavagem com água, para remoção do ácido extraído na operação.

Os solventes aromáticos testados, tolueno, xileno e benzeno apresentaram desempenhos semelhantes como diluentes para o extrator Aliquat 336.

Soluções aquosas com adição prévia de DTPA apresentaram uma boa cinética de extração, requerendo tempos da ordem de 1 minuto para atingir o equilíbrio utilizando-se agitação mecânica. Com relação às reações das terras raras com o extrator e com DTPA, verificou-se que a extração das terras neste sistema depende fortemente do pH de equilíbrio. A complexação das terras raras mostrou-se efetiva para valores de pH superiores a 3,0, a partir do qual o comportamento dos rendimentos de extração não mostrou variação significativa.

Os resultados obtidos também indicaram que a eficiência de separação dos elementos terras raras leves com o extrator Aliquat 336 pode ser aumentada significativamente quando empregado em associação com agentes complexantes como o DTPA. Foram determinados valores de coeficientes de separação para os seguintes pares de elementos adjacentes: La/Nd, La/Pr e Pr/Nd de 36,8, 14,8 e 2,7 respectivamente. Os valores obtidos nesta fase dos estudos permitem estabelecer as bases iniciais para o ajuste da composição da fase aquosa no que se refere às relações molares quelante/metálico em cada estágio, em operações em contracorrente em sistemas multiestágio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP/PADCT pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LO, T.C.; BAIRD, M. II.; HANSON, C. Handbook of solvent extraction. John Wiley, New York, 1983.
- [2] BROWN, C.G. & SHERRINGTON, L.G. Solvent extraction used in industrial separation of rare earths. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29: 193-209, 1979.
- [3] BAUER, D.J.; LINDSTROM, R.E. Differential extraction of rare-earth elements in quaternary ammonium compound-chelating agent systems, BMRI 7524, June 1971, 15 pp.
- [4] MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides. Oxford, Pergamon, 1973, 101 pp.

**USE OF DTPA AS MASKING AGENT IN
RARE EARTH EXTRACTION WITH ALIQUAT 336**

**Julia Satie Morita Nobre
Dolores Ribeiro Ricci Lazar
Vera Lúcia Ribeiro Salvador
José Octavio Armani Paschoal
Ivano Gebhardt Rolf Gutz**

ABSTRACT

This paper presents the results related to the extraction behaviour of lanthanum, neodymium and praseodymium with methylcapryl ammonium nitrate (Aliquat 336), in the presence of the complexing agent ethylenediaminopentaacetic acid (DTPA), and of ammonium nitrate as a salting out agent. Besides the evaluation of some diluents, it has been defined the conditioning procedure of the organic phase with nitric acid and ammonium nitrate. It has also been studied the influence of some process parameters like equilibrium pH, contacting time and DTPA concentration.

This extraction system has shown to be promising to the light rare earth separation, with the preferential extraction of lanthanum to the organic phase. The extraction yield values showed a gradual decrease with the increasing of the atomic numbers. This behaviour was enhanced by DTPA addition. The efficiency attained by the presence of this complexant in the aqueous phase was observed by a significative increase of the separation coefficient values of the pairs lanthanum / neodymium, lanthanum / praseodymium and neodymium / praseodymium in the established process conditions. It has also been noticed that the extraction behaviour of the rare earths has a strong relation with the equilibrium solution acidity, especially by the nature of the rare earth complexing reactions with the aminocarboxylic acid.

Key Words: Rare earths, Solvent Extraction, Aliquat 336