

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS DAS TERRAS-RARAS E ÍTRIO

Ivan O. de Carvalho Masson¹ e Osvaldo G. Caldas da Cunha²

¹CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Av. Ipê, 900 – Cidade Universitária – Rio de Janeiro – RJ – Brasil – imasson@cetem.gov.br

²Escola de Química da UFRJ – EQ/UFRJ - Departamento de Processos Inorgânicos

RESUMO

Foram obtidos dados de equilíbrio de extração dos metais de terras-raras constituintes da fração classificada como pesada (do térbio ao ítrio, incluindo o ítrio), em função da variação da acidez de equilíbrio e da concentração dos metais na fase aquosa. Os estudos foram desenvolvidos em meio clorídrico, em faixa de acidez entre 0,001M e 0,7M e de concentração metálica entre 0,05M e 0,5M; empregou-se como fase orgânica um solvente de concentração 1,0M do extratante éster mono-2-etil-hexil ácido 2-etil-hexil fosfônico, comercializado sob a marca Ionquest 801, diluído em diluente parafínico.

Os resultados obtidos mostraram que no intervalo de acidez estudado os metais são extraídos em função do seu número atômico, sendo os mais pesados extraídos preferencialmente. Observou-se que a eficiência de extração é fortemente influenciada pela acidez, cujo aumento diminui significativamente a extração, principalmente dos elementos mais leves desta série, ou seja aqueles de menor número atômico. Em níveis de acidez de equilíbrio de 0,2M e de concentração metálica de 0,05M, o sistema não apresenta seletividade, extraíndo intensamente todos os elementos. Os resultados obtidos indicaram que a viabilização de circuitos de extração empregando este tipo de extratante fosfônico permitiria desenvolver o fracionamento dos elementos de terras raras pesados em condições de acidez vantajosas à economia do processo.

INTRODUÇÃO

O grupo dos metais das terras raras é constituído pelos elementos da série dos lantanídeos (do cério ao lutécio), acrescido dos elementos lantânio, ítrio e escândio. São empregados em múltiplas e relevantes aplicações nos setores químico, metalúrgico, ótico, eletrônico e cerâmico, entre tantos outros, quer seja

como intermediários nos processos de produção, quer seja como constituintes integrantes de produtos e materiais acabados, aos quais agrega valor em vista do elevado desempenho tecnológico que lhes confere [1, 2].

Dados de 1998 mostram a China como a detentora das maiores reservas de terras raras, cerca de 43.10⁶ t de óxidos contidos, e também como a maior produtora mundial, tendo em 1997 produzido 3.400 t de compostos e produtos de terras raras, auferindo com sua exportação 320 milhões de dólares [3]. Os Estados Unidos e o Japão constituem os maiores importadores de compostos de terras raras, aos quais agrega valor tecnológico. A comercialização dos produtos de terras raras movimentou, em 1998, cerca de 600 milhões de dólares nos Estados Unidos [4].

O Brasil, completamente dependente da produção externa, possui reservas da ordem de 280.10³ t de óxidos contidos, das quais cerca de 20.10³ t encontram-se em concentrado de xenotima, subproduto da produção da cassiterita, o qual contém elevado teor dos elementos de terras raras do grupo classificado como pesado [5]. Estes elementos, de emprego essencial em aplicações e produtos de alto desempenho tecnológico, constituem-se, na atualidade, objeto de interesse dos setores produtivos que dominam e desenvolvem tecnologia avançada [6].

Industrialmente a principal rota de processamento dos licores provenientes da lixiviação de minérios e concentrados de terras raras, com vista ao fracionamento e a separação dos elementos individualmente é a extração por solvente. Nesta operação o sistema de extração adotado deve satisfazer as exigências do processo. Um tipo de sistema amplamente empregado compõe-se de alimentação aquosa ácida, contendo os cloretos de terras raras e de alimentação orgânica constituída do extratante organofosfórico ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D2EHPA) diluído em diluente alifático.

Neste tipo de sistema o extratante utilizado possui elevada capacidade de extração, apresentando porém como limitação o fato de efetuar a extração seletiva dos elementos da fração pesada em elevada acidez ($> 3,0M$); implicando que a reextração deverá ser realizada em condições de acidez também elevada ($> 5,0M$).

Tendo em vista que na etapa de lixiviação de minérios e concentrados de terras raras, o licor obtido apresenta-se sempre contaminado com o tório, o qual é eliminado ajustando-se o pH do licor a um valor em torno de 3,0, seria conveniente, sob o ponto de vista do consumo de ácido, que a etapa de extração, e conseqüentemente a de reextração, se desenvolvesse no menor nível de acidez possível.

Comparativamente ao D2EHPA, os ésteres dos ácidos fosfônicos, tal como o éster mono-2-etil-hexil ácido-2-etil-hexil fosfônico (Ionquest801), são extratantes de caráter menos ácido, que extraem, portanto, em menor valor de acidez da fase aquosa, apresentam menor capacidade de extração, porém superior seletividade na extração dos elementos constituintes da fração pesada.

O presente trabalho foi desenvolvido em vista da lacuna de informações e de dados de equilíbrio existente sobre o comportamento de extração dos elementos térbio, hólmio, disprósio, ítrio, érbio, túlio e itérbio, em meio clorídrico, com faixa de acidez inicial entre 0,001M e 0,7M e concentração metálica entre 0,05M e 0,5M, e fase orgânica de concentração 1,0M do extratante Ionquest801 em isoparafina.

MATERIAIS MÉTODOS

Foram preparadas soluções estoque de cada elemento a partir da solubilização à quente dos respectivos óxidos em quantidade HCl concentrado ligeiramente superior a estequiométrica, sendo este excesso eliminado por evaporação até próximo à secura. As fases aquosas utilizadas nos experimentos foram preparadas tomando-se alíquotas da solução estoque contendo a massa necessária à confecção da solução teste; após análises, a acidez e a concentração metálica foram ajustadas.

A fase orgânica foi preparada diluindo-se o extratante Ionquest801 na concentração 1,0M em diluente alifático. Prévio a preparação da fase orgânica determinou-se o peso molecular médio (PM) e a pureza do extratante, por titulação potenciométrica; visando melhorar a confiabilidade na obtenção do valor do ponto de equivalência, aplicou-se aos resultados da titulação o

método da determinação das derivadas 1ª e 2ª do pH em função do volume (figuras 1b e 1c), em lugar do procedimento envolvendo a passagem de uma tangente ao ponto de inflexão da curva da figura 1a. O valor obtido para o ponto de equivalência correspondeu ao de um extratante de peso molecular de 308,0 e pureza de 98,0%. A Figura 1 apresenta os perfis das curva de titulação do extratante Ionquest 801.

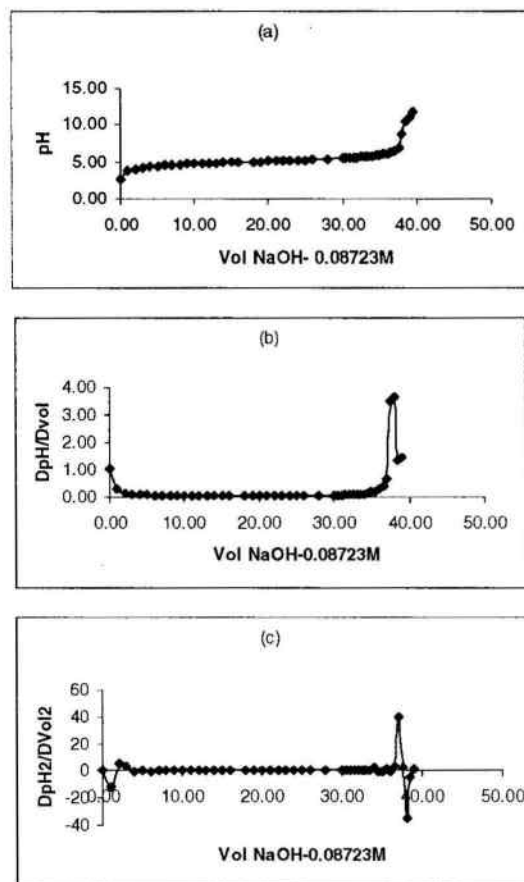


Figura 1 - Perfil das curvas de titulação potenciométrica do Extratante Ionquest 801.(a) curva de titulação;(b) curva da 1ªderivada; (c) curva da 2ª derivada.

Os experimentos de extração foram realizados adicionando-se 20ml da fase aquosa e 20mL da fase orgânica (relação aquoso/orgânico=1/1) em funil de decantação tipo pera, capacidade de 60mL, sendo a mistura das fases efetuada mecanicamente com o auxílio de um agitador com movimento vibratório horizontal, modelo HS501 digital, fabricado pela Ikalaborstechnik, numa frequência de 220 pulsos por minuto; um tempo de contato de 15 minutos, previamente determinado como suficiente para o sistema entrar em equilíbrio, foi adotado em todos os experimentos.

Após o período de contato as fases foram separadas por decantação, filtradas e analisadas.

Em todas as etapas experimentais as soluções aquosas foram analisadas para acidez e concentração metálica, através método de titulação volumétrica que permitiu efetuar ambas determinações numa mesma alíquota de amostra; para tal finalidade empregou-se um indicador misto, contendo solução etanólica de vermelho de metila e azul de metileno para a determinação da acidez por titulação ácido-base, seguida da adição de alaranjado de xilenol para determinação da concentração das terras raras por complexometria com EDTA.

Para a análise da concentração de metal contido na fase orgânica após a extração (extrato), procedeu-se a reextração do metal com HCl 6,0M, sendo a fase aquosa assim obtida analisada pelo mesmo procedimento descrito [7].

A concentração do solvente foi determinada por titulação ácido-base de alíquota do solvente diluída em etanol, utilizando-se NaOH padronizado como titulante e azul de bromotimol como indicador.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação do comportamento de extração dos ETR

As Figuras de números 2 a 7 apresentam os resultados referentes ao efeito da acidez de equilíbrio sobre a eficiência de extração de cada elemento de terras-raras (ETR) em estudo.

A Figura 2 mostra que empregando uma fase aquosa de concentração 0,05M de ETR, em acidez de equilíbrio de 0,20M a eficiência de extração de todos os elementos são praticamente idênticas, mostrando que a influência da acidez de equilíbrio sobre a extração dos ETR é negligenciável, indicando uma completa ausência de seletividade. Observa-se que variando-se a acidez de equilíbrio de um valor de 0,2M para 0,8M, a eficiência de extração do térbio varia de cerca de 95,0% para aproximadamente 30,0%; enquanto a extração do érbio começa a decrescer a partir de um valor de acidez 0,5M e as extrações do túlio e do itérbio praticamente não são afetadas pela variação da acidez e mantêm-se constantes, em torno de 95,0%, mesmo em acidez superior a 0,8M.

Verifica-se que variando-se acidez a partir de um valor 0,20M, à medida em que este valor aumenta, as curvas posicionam-se seqüencialmente em função do

número atômico dos ETR, mostrando que, em acidez de equilíbrio constante, a magnitude deste efeito sobre a eficiência de extração é inversamente proporcional ao valor do número atômico dos ETR, ou seja, que a extração aumenta com o aumento do número atômico dos ETR. Exceções ocorrem em relação aos elementos túlio e itérbio, que embora apresentando números atômicos de 69 e 70, respectivamente, mostraram um comportamento semelhante, dificultando, nesta condição, estabelecer a ordem em que são extraídos. Verifica-se também, que o elemento ítrio de número atômico igual a 39 comporta-se como um ETR pesado, posicionando-se entre o hólmio e o érbio, cujos números atômicos são de 67 e 68, respectivamente.

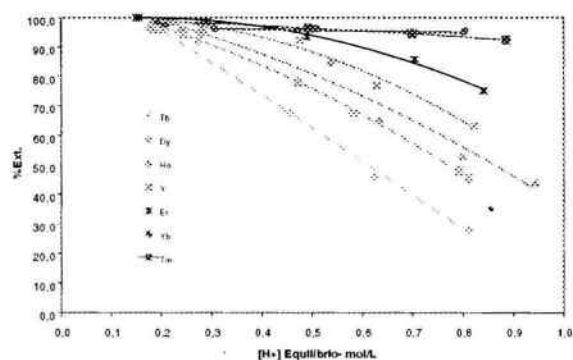


Figura 2 - Eficiência de Extração (% Ext.) dos ETR em função da acidez de equilíbrio. [ETR]=0,05M

Estas observações estão em concordância com aquelas verificadas em trabalhos desenvolvidos por Peppard e colaboradores [8; 9] ao estudar a extração dos ETR em níveis de traços, em sistemas de extração que seguem o mecanismo de troca catiônica.

Tais ocorrências, evidenciadas no comportamento de extração dos elementos de terras raras em sistemas envolvendo extratantes organofosforados neutros, tais como o TBP, ou derivados de ácidos organofosforosos, deve-se, presumivelmente ao aumento da força de interação eletrostática entre o ânion do extratante e o cátion metálico, quando o tamanho do raio catiônico diminui, formando complexos organometálicos mais estáveis, os quais extraem em acidez de equilíbrio mais elevada. O posicionamento do ítrio durante a extração, entre o hólmio e o érbio, seria esperado com base no tamanho do seu raio catiônico [10, 11].

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos empregando-se fase aquosa de concentração metálica igual a 0,1M. Observa-se, que em toda a faixa de acidez de equilíbrio a eficiência de extração cresce com o aumento do número atômico dos ETR. Para valores de acidez de equilíbrio constante, quanto maior o número o número atômico de ETR, menos intenso será o efeito da

acidez sobre a extração, sendo que em relação ao comportamento do itérbio, o qual, em termos práticos, confunde-se com o do túlio, tal como mostrado anteriormente (Figura 2), pressupõe-se uma difícil separação do par Yb-Tm.

Negligenciando-se os efeitos das interações que ocorrem entre os elementos contidos em licores reais, de composição típica de processo, um indicativo preliminar seria que o controle da acidez de equilíbrio em torno de 0,80M permitiria, presumivelmente, a obtenção de dois concentrados, sendo que em um deles estaria contido cerca de 75,0% do érbio e cerca de 88,0% do túlio e do itérbio iniciais e no outro 55,0% do fríio, em torno de 40,0% de hólmio e disprósio e cerca de 20,0% do térbio, iniciais.

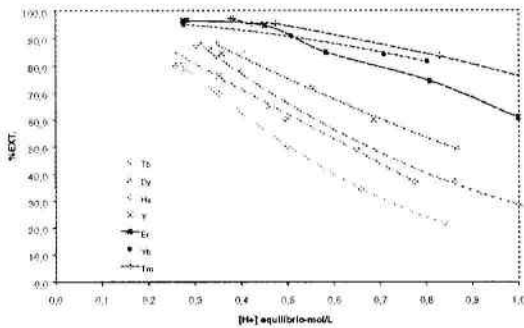


Figura 3 - Eficiência de Extração dos ETR em função da acidez de equilíbrio.[ETR]=0,1M

As Figuras 4, 5 e 6 permitem confirmar a tendência mostrada pelo comportamento do itérbio e do túlio, cujas curvas de extração praticamente se sobrepõem, indicando um comportamento de extração bastante próximos, permitindo inferir preliminarmente, sérias dificuldades em separá-los. Observa-se que aumentando-se a concentração da fase aquosa as extrações decrescem de forma acentuada, inclusive dos elementos de maior número atômico, provavelmente devido a tendência de saturação do extratante.

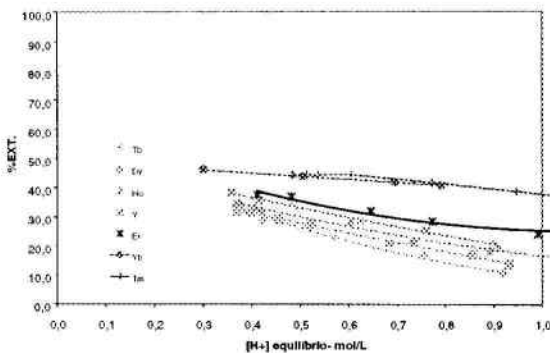


Figura 4 - Eficiência de Extração dos ETR (%Ext.) em função da acidez de equilíbrio.[ETR]=0,3M

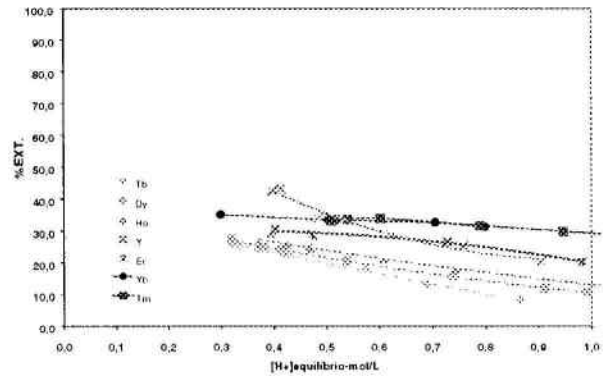


Figura 5 - Eficiência de Extração dos ETR (%Ext.) em função da acidez de equilíbrio.[ETR]=0,4M

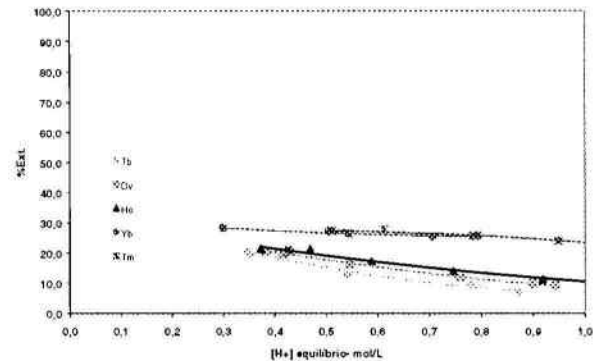


Figura 6 - Eficiência de Extração dos ETR (%Ext.) em função da acidez de equilíbrio.[ETR]=0,5M

CONCLUSÃO

- Baixos níveis de concentração metálica, 0,05M, e de acidez (<0,2M) inibem a seletividade do sistema de extração, enquanto valores de acidez acima de 0,8M permitem deprimir a extração dos elementos de menor número atômico; nesta condição um valor de eficiência de extração do itérbio e do túlio superior a 95,0% seria obtido.
- A variação crescente da acidez afeta significativamente a eficiência de extração dos elementos de menor número atômico, tendo menor intensidade sobre os elementos de maior número atômico, os quais têm seus níveis de extração diminuídos quando presentes na fase aquosa em concentrações metálicas superiores a 0,1M.

Em valor de acidez constante os elementos são extraídos na ordem do seu número atômico; o elemento fríio extrai entre o hólmio e o érbio.

A condição de concentração metálica de 0,1M e acidez superior a 0,8M é promissora para a obtenção de dois concentrados, um contendo predominantemente érbio, túlio e itérbio e o outro ítrio, hólmio, disprósio e térbio.

acids. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.10, n.2. p.207-230, 1992.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-raras**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 212 p., 1994. (Série de Tecnologia Mineral, 66).
2. TOURRE J. M., Rare earths- recent market trends. **Industrial Minerals**, n.376, p.37-43, january, 1999.
3. Rare Earths in China(1997), **Journal of Rare Earths**, n.3, v.16, 1998.
4. HEDRICK, J. B. **U.S Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, p.134-135, february 2000.
5. LAPIDO LOUREIRO, F. E., DE V. **Terras Raras no Brasil, Depósitos, Recursos Identificados, Reservas** Publicação CETEM, Série Estudos e Documentos, 189p, 1994.
6. KAPLAN, S. **Rare Earths: Worldwide, Markets, Applications, Technologies** Business Communications Company, Inc.- BCC, GB-118, June 1989.
7. SANTOS, R. L., WEIJUAN, Y., WENMEI, H., The basic research on rare earth extraction. **Relatório Técnico**, Rio de Janeiro, 1993, CETEM.
8. PEPPARD, D. F. **The Rare Earth. Chapter 4: Separation of Rare Earths by Liquid-Liquid Extraction**. p.38-54. Eds. F. H. Spedding, A. H. Daane, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
9. PEPPARD, D. F., MASON, G. W., LEWEY, S. Di n-octylphosphinic acid as a selective extractant for metallic cations. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v.27,p.2065-2073, 1965.
10. PREEZ, A. C., PRESTON, J. S. Solvent extraction of rare earth metals by carboxylic acids. In: INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE, Kyoto, 1990, **Proceedings**. Ed. T. Sekine, Elsevier Science Publishers, Kyoto, 1992, parte A, p.1081-1086.
11. PREEZ, A. C., PRESTON, J. S., The solvent extraction of rare-earth metals by carboxylic