

"OBTENÇÃO DE CONCENTRADO DE ÍTRIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES"

"PREPARATION OF YTTRIUM CONCENTRATE BY SOLVENT EXTRACTION"

Dolores Ribeiro Ricci, Sandra Maria Cunha, Solange da Silva, Ana Copat Mindrisz,
Lia Maria C. Zarpelon, Júlia Satie M. Nobre, Jose Octavio A. Paschoal

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

O emprego de óxidos de terras raras, em especial de óxido de ítrio, já é amplamente difundido na área de desenvolvimento e fabricação de materiais cerâmicos. Cerâmicas eletrônicas e estruturais à base de zircônia, supercondutores, lasers, entre outros, são alguns exemplos de maior relevância.

No Brasil, entretanto, a utilização desses insumos é limitada visto que os processos de purificação dos elementos envolvidos encontram-se ainda em fase de pesquisa.

Neste contexto, apresenta-se, neste trabalho, uma contribuição ao estudo de separação de terras raras empregando-se a técnica de extração com solventes. Os resultados obtidos permitiram a definição de um processo de obtenção de concentrado de ítrio com pureza superior a 85%, partindo-se de uma matéria prima contendo 25% desse elemento.

ABSTRACT

The use of rare earth oxides, especially of yttrium oxide, is quite well known in the area of ceramic materials development and fabrication. Typical examples include zirconia based ceramics for electronic and structural applications, superconductors and lasers.

However, the use of these raw materials has been limited in Brazil since the process of purification of the rare earth elements is in the development stage.

This paper is a contribution to the study of separation of rare earths using the solvent extraction technique. The results allowed the definition of a process for obtaining yttrium concentrates with purity higher than 85%, from raw materials containing 25% of this element.

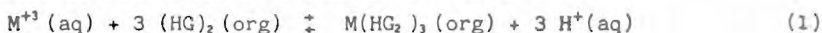
I. INTRODUÇÃO

Os processos de separação e purificação de ítrio representam uma das principais limitações da área de síntese de insumos especiais. Esta dificuldade é decorrente da grande similaridade química desse elemento com as demais terras raras, com as quais se encontra associado na natureza. Desta forma, as diferentes rotas adotadas geralmente são baseadas em fracionamentos sucessivos que, visando a obtenção de concentrados intermediários, favorecem a separação individual [1,2].

A técnica de extração com solventes tem se destacado para esta finalidade por possibilitar a obtenção comercial de produtos de pureza elevada em sistemas contínuos de equilíbrio. Neste caso, as terras raras presentes na solução aquosa de alimentação são seletivamente complexadas com solventes orgânicos (agente extrator), de maneira a serem preferencialmente transferidas para a fase orgânica. A recuperação dos elementos extraídos é então realizada por meio de contactações com diferentes soluções aquosas, em etapas de processo denominadas reextração seletiva (ou lavagem) e reextração total [3,4].

Agentes extratores típicos incluem os fosfatos orgânicos (caso do fosfato de tri-n-butila, TBP, os ácidos orgânicos (como o ácido di-2-etilhexil fosfórico, D2EHFA) e as aminas (Aliquat 336, Alamina 336, Adogen 464, Primene B1-R, etc.) [4,5].

Para o fracionamento de terras raras em grupos de leves, médias e pesadas (vide classificação na tabela I), o D2EHFA tem sido largamente empregado em plantas industriais devido à sua eficiência e disponibilidade no mercado. Conforme pode ser observado na reação abaixo, o mecanismo de extração consiste, basicamente, na formação de complexos pela substituição de um hidrogênio da estrutura dimérica do D2EHFA por um cátion de terras raras:



onde: M^{+3} é o cation de terras raras

$(HG)_2$ é a unidade dimérica do D2EHFA

$M(HG_2)_3$ é o complexo metálico na fase orgânica

Na presença de excesso de terras raras (M^{+3}), este sistema também é caracterizado pela formação de uma espécie polimérica gelatinosa que compromete a separação física das fases devido à solubilidade reduzida no solvente orgânico [4].

Trabalhos já realizados mostraram que a formação desta terceira fase, assim como a porcentagem de extração dos elementos, também é função de outros parâmetros de processo (acidez da fase aquosa, relação volumétrica orgânico/aquoso e concentração do agente extrator). Esses estudos indicaram ainda que o aumento da porcentagem de extração é função do número atômico dos elementos, ou seja, as terras raras médias e pesadas são extraídas preferencialmente e as leves tendem a permanecer na fase aquosa [6,7].

A partir desses dados deu-se continuidade, no presente trabalho, ao estudo de separação de terras raras médias das pesadas utilizando-se D2EHFA como agente extrator. Neste sentido, foram definidas condições de obtenção de concentrados enriquecidos em ítrio e demais terras raras pesadas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATÉRIA PRIMA E REAGENTES

Para realização dos experimentos utilizou-se uma solução de cloretos de terras raras (CTR) produzida pela NUCLEMON em sua unidade industrial de extração com solventes. Como pode ser observado na Tabela I, esta solução é constituída por cerca de 62% de terras raras médias (samário, európio e gadolínio)

e 35% de terras raras pesadas (térbio, disprósio, holmio e ítrio). A fase orgânica foi obtida pela diluição do ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA) em isododecano. Nas etapas de lavagem e reextração foram empregadas soluções de ácido clorídrico 2 e 6 molar respectivamente, condições estas definidas em estudos anteriores [7].

TABELA I - Composição típica da solução de cloretos de terras raras médias e pesadas produzida na unidade de extração com solventes da NUCLEMON.

Elemento	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y
Composição(%)	≤0,2	≤0,6	≥2,1	≥37,5	≥0,9	≥23,7	≤0,3	≥8,0	≥1,1	≥25,6
Classificação	LEVES			MÉDIAS			PESADAS			

II.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento experimental dos estudos de extração foi dividido em três etapas:

- testes em batelada, onde por meio de contactação única da fase orgânica (FO) com a fase aquosa (FA), em funis de separação, foram avaliados parâmetros como pH e concentração de óxidos totais de terras raras (R_2O_3) da fase aquosa inicial, concentração do agente extrator ([D2EHPA]) e relação volumétrica entre a fase orgânica e a aquosa ((FO/FA)_v).
- testes em contracorrente descontínua em que, utilizando-se as condições de finidas nos testes em batelada, determinou-se o número de estágios de extração necessários para se obter o fracionamento das terras raras médias e pesadas.
- testes em contracorrente contínua, por meio de operações em sistemas de misturadores-decantadores de laboratório, os quais permitiram comprovar as condições de processo propostas em regime contínuo, considerando-se a eficiência do equipamento.

As condições adotadas nos testes em batelada são apresentadas na Tabela II. Os experimentos iniciais (séries 1 a 3) visaram a observação da influência das condições da fase aquosa de alimentação no rendimento de extração de cada uma das terras raras e verificação da formação de terceira fase. Nas demais séries, procurou-se determinar condições de utilização da solução de terras raras tal qual como produzida, eliminando, desta forma, a introdução de operações adicionais de ajuste de concentração e acidez no processo global de purificação. Com base nesses dados, os testes em contracorrente descontínua foram realizados adotando-se 6 e 3 estágios de extração.

Um aspecto importante a ser considerado na interpretação dos resultados, é o fato de que as medidas de pH em valores negativos foram adotadas apenas como parâmetros indicativos de acidez, devido à sua menor precisão. No caso da matéria prima de partida, empregada nos testes das séries 4 a 6, o controle da acidez da solução foi também realizado pelo método de titulação potenciométrica, o qual é mais adequado para esta faixa de concentração hidrogeniônica.

As operações em contracorrente descontínua foram conduzidas em uma bateria de misturadores-decantadores de acrílico constituída de 12 estágios cuja distribuição foi determinada nos testes descontínuos. As células deste sistema

São retangulares e possuem câmaras de mistura e de decantação que apresentam volume útil de 255ml e 690ml, respectivamente. Como solução de partida do 1º fluxograma testado, utilizou-se o 2º lote de cloretos de terras raras (CTR) fornecido pela NUCLEMON, de concentração de 172g R_2O_3 /l e acidez livre de 0,98N. No 2º fluxograma testou-se a acidez de 0,70N. Nesta etapa foram geradas soluções enriquecidas em ítrio e samário a partir das quais foram preparadas amostras de óxidos via precipitação com oxalato.

TABELA II - Condições experimentais adotadas nos testes de extração em batelada

Número da série	Variáveis			
	pH _{FA}	[R_2O_3] (g/l)	[D2EHPA] (M)	(FO/FA) _v
1	-0,50 a 1,00	100	1,00	1
2	-0,50 a 1,50	60	1,00	1
3	-0,50 a 1,50	30	1,00	1
4	-0,56*	137,5	0,50	0,5 a 15
5	-0,56*	137,5	0,75	0,5 a 15
6	-0,56*	137,5	1,00	0,5 a 15

* valor correspondente à acidez livre de 1,12N

O controle analítico dos processos envolvidos foi realizado utilizando-se as técnicas de gravimetria para determinação de óxidos totais de terras raras (R_2O_3) e espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP) para análise das terras raras individuais.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de extração em batelada, confirmaram inicialmente a tendência de que a porcentagem de extração aumenta com o número atômico das terras raras e com o aumento do pH e concentração de terras raras da fase aquosa inicial. Indicaram também a formação da terceira fase em concentrações de 60 e 100g R_2O_3 /l, para valores de pH das soluções iniciais superiores a -0,30 e -0,50, respectivamente.

Para soluções que apresentam concentração de 30g R_2O_3 /l, não foi observada formação de terceira fase, o que permitiu a obtenção das curvas de porcentagem de extração de cada terra rara em função do pH da fase aquosa (figura 1). Nessas condições, verificou-se que o pH da fase aquosa deve ser positivo para se obter porcentagem de extração de ítrio superior a 95%.

Quando se utilizou, nos testes em batelada, a solução de acidez 1,12N e de concentração 137,5g R_2O_3 /l, observou-se que, para relação de fases FO/FA=1, o rendimento de extração de ítrio atinge um valor máximo de 40%. Contudo, como mostra a figura 2, a porcentagem de extração pode ser superior a 80% quando se aumenta a relação volumétrica para valores acima de 4, 5,5 e 9, para concentrações de D2EHPA de 1,00, 0,75 e 0,50 molar, respectivamente. Dentre essas condições, definiu-se como sendo a mais adequada a que utiliza concentração de 1 molar para o agente extrator, por apresentar maior transferência de ítrio para a fase orgânica com um menor consumo de reagente orgânico. Cabe mencionar ainda que o gadolínio arrastado para a fase orgânica pode ser eliminado com a utilização de soluções de lavagem adequadas.

Analisando-se esses dados, verificou-se que existem várias condições de fracionamento do concentrado de terras raras, sem que haja formação de terceira fase. Dentre estas, há um compromisso entre a concentração e a acidez da solução para se atingir os valores desejados de rendimento e pureza. No caso

Deste trabalho, a possibilidade de fracionamento de soluções de concentração elevada ($>100\text{g R}_2\text{O}_3/\text{l}$), embora mais ácidas, é mais vantajosa devido ao aumento da capacidade de produção e por viabilizar a utilização da matéria prima original.

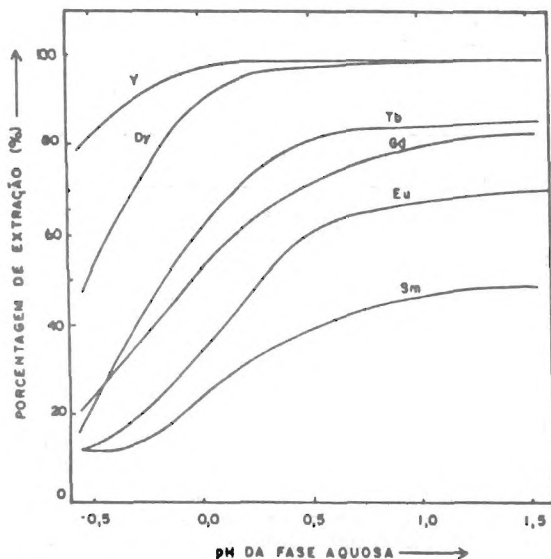


FIGURA 1 - Curvas de porcentagem de extração de alguns elementos de terras raras em função do pH da fase aquosa de alimentação (série 3).

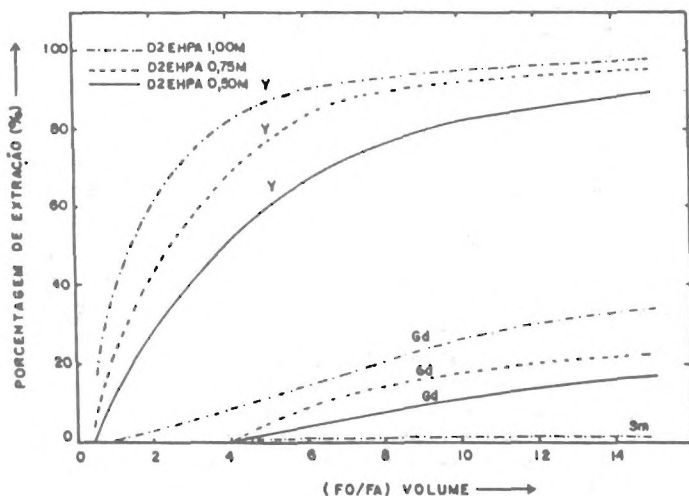


FIGURA 2 - Curvas de porcentagem de extração de alguns elementos de terras raras em função da relação volumétrica orgânico/aquoso e concentração do agente extrator (séries 4 a 6).

Com base nessas considerações, adotou-se as seguintes condições de extração para os testes em contracorrente descontínua com 6 e 3 estágios:

$$[H^+] = 1,12N; [R_2O_3] = 137,5g/l; [D2EHPA] = 1M; (FO/FA)_V = 4$$

De acordo com os resultados obtidos nesses experimentos, os quais estão apresentados nas figuras 3 e 4, obteve-se elevados valores de rendimento de extração de ítrio e de disprosio em ambas as operações. Desta forma, optou-se pelo fracionamento com três estágios de extração, realizando-se as operações contínuas conforme fluxograma da figura 5.

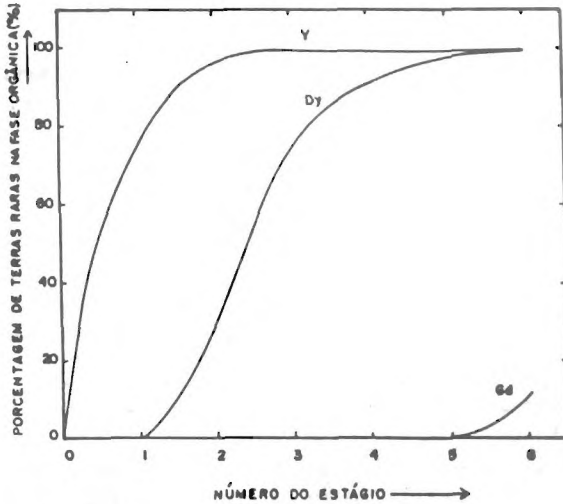


FIGURA 3 - Curvas de distribuição de alguns elementos de terras raras nas fases orgânicas de equilíbrio do teste de extração em contracorrente descontínua com 6 estágios.

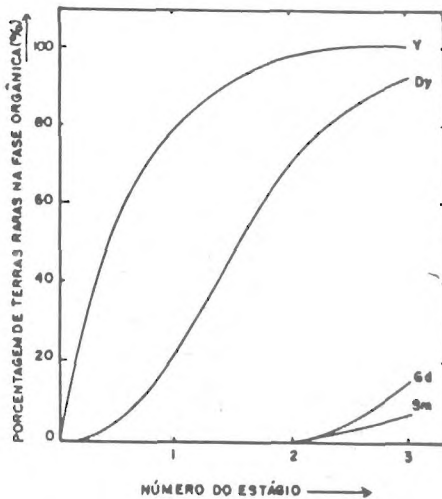


FIGURA 4 - Curvas de distribuição de alguns elementos de terras raras nas fases orgânicas de equilíbrio do teste de extração em contracorrente descontínua com 3 estágios.

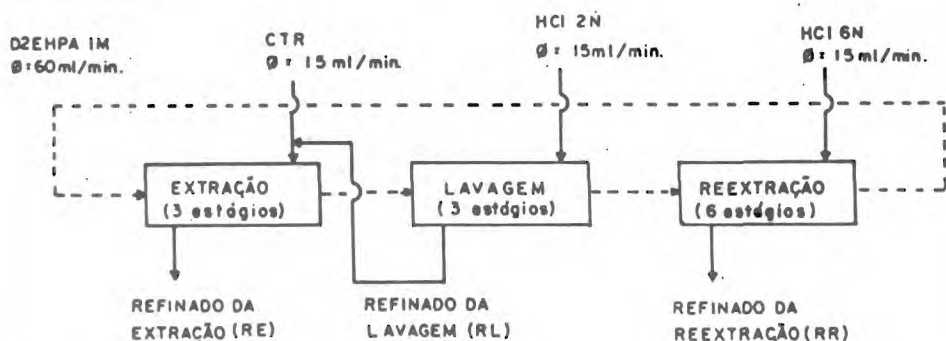


FIGURA 5 - Fluxograma adotado nas operações contínuas de separação de terras raras médias e pesadas por extração com solventes

A tabela III mostra os dados de equilíbrio dos dois testes realizados em contracorrente contínua. Nota-se que foi possível a obtenção de concentrados enriquecidos em samário e gadolínio (refinados de extração-RE) e em ítrio (refinados de reextração-RR), cujas composições foram pouco alteradas em decorrência das modificações de processo. Contudo, pode-se observar que, para maiores valores de acidez da solução de terras raras (1º fluxograma), menores são as porcentagens de extração de disprósio e ítrio. Desta maneira, esses elementos tendem a permanecer, como impurezas, no concentrado de terras raras médias (refinado de extração-RE).

A caracterização química dos óxidos obtidos pela precipitação e calcinação dos refinados de reextração RR1 e RR2 mostrou que a composição desses concentrados é da ordem de 85,0% de Y_2O_3 . Os óxidos gerados a partir dos refinados de extração RE apresentam 51,0% de Sm_2O_3 e 30% de Gd_2O_3 .

TABELA III - Dados de equilíbrio das operações contínuas de separação de terras raras médias e pesadas utilizando-se D2EHPA como agente extrator

Elemento	Matéria Prima	Composição (%)				1º Fluxograma*		2º Fluxograma*	
		1º Fluxograma*		2º Fluxograma*		%Extr.	%Reextr.	%Extr.	%Reextr.
		RE1	RR1	RE2	RR2				
Sm	≥37,5	≥46,8	≤1,4	≥47,5	≤1,3	2,9	≥29,1	4,5	≥19,3
Gd	≥23,7	≥29,3	≤2,8	≥30,4	≤2,7	4,0	≥67,1	0,9	100,0
Dy	≥8,0	≥8,3	≥5,7	≥7,9	≥7,1	18,6	86,2	25,3	87,5
Y	≥25,6	≥8,4	≥81,3	≥6,5	≥80,3	74,5	96,0	80,7	97,5
Outras TR	≤5,2	≤7,2	≤8,8	≤7,7	≤8,6	-	-	-	-

* Condições de alimentação da solução de cloretos de terras raras:

1º Fluxograma: acidez livre = 0,98N; $[R_2O_3] = 172g/l$

2º Fluxograma: acidez livre = 0,70N; $[R_2O_3] = 163g/l$

IV. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a viabilidade de fraçãoamento de terras raras médias e pesadas empregando-se o sistema de extração D2EHPA - isododecano - HCl. Neste sentido, foram estabelecidas condições

de processamento contínuo que possibilitaram a obtenção de óxido de ítrio 85% e de samário/gadolínio (51% Sm_2O_3 / 30% Gd_2O_3). Estudos em andamento prevêem a utilização da técnica de extração para purificação do concentrado de ítrio e separação do par samário/gadolínio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos laboratórios de Espectrometria de Plasma e de Análise Química via Úmida, ambos da Coordenadoria de Caracterização de Materiais do IPEN, pela execução das análises químicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides. New York, Pergamon, 1973.
- [2] RICCI, D.R.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Matérias primas para cerâmica avançada. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica: Anais do 34º Congresso Brasileiro de... realizado em Blumenau, 20-23 maio, 1990. São Paulo, 1990. v.1, p.167-75.
- [3] RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. Solvent extraction: Principles and applications to process metallurgy. Amsterdam, Elsevier, 1984, 2v.
- [4] BROWN, C.G. & SHERRINGTON, L.G. Solvent extraction used in industrial separation of rare earths. J. Chem. Tech. Biotechnol., 29:193-209, 1979.
- [5] SHERRINGTON, L. Commercial processes for rare earths and thorium. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C., eds. Handbook of solvent extraction. New York, Wiley - Interscience, 1983.
- [6] OWENS, T.C. Extraction of some heavier rare earths in acidic chloride solution by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. Ames, 1967. (Tese de doutorado, Ames Laboratory, Iowa State University). (IS-T-188).
- [7] RICCI, D.R.; CUNHA, S.M.; PEREIRA, M.R.P.; SILVA, S.; USSUI, V.; CASTRO, A.R.M.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Estudos de fracionamento do carbonato de didímio por extração líquido-líquido. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Química dos lantanídeos e actinídeos: Anais do XIV Simpósio Anual da ACIESP realizado em São Paulo, 9-13, outubro, 1989. São Paulo, 1989, v.2, p.199-222.