

ESTUDOS DE FRACIONAMENTO DO CARBONATO DE DIDÍMIO POR
EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Dolores Ribeiro RICCI; Sandra Maria CUNHA; Marcia Regina Pinheiro PEREIRA; Solange da SILVA; Valter USSUI; Angela Regina Mattos de CASTRO; Júlia Satie Morita NOBRE; José Octavio Armani PASCHOAL.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Caixa Postal 11049 - Pinheiros

05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

From the industrial point of view, liquid-liquid extraction technique is almost always used in the processing of rare earths.

This paper describes the study of various parameters of the fractionation process of didymium carbonate into light/medium and heavy rare earths concentrates by solvent extraction. These products constitute intermediate materials in the overall process to obtain high purity rare earth oxides, by solvent extraction, fractional precipitation and ion exchange techniques, presently being developed at IPEN.

I. INTRODUÇÃO

As terras raras representam uma importante classe de insumos na fabricação de catalisadores e vidros, assim como na indústria cerâmica convencional e metalúrgica. Novas aplicações desses elementos tem surgido também na área de novos materiais, cujo interesse crescente no mercado internacional é provocado pelo grande valor estratégico desses produtos. Nesta categoria, destacam-se os magnetos permanentes, os fosforescentes e as cerâmicas avançadas [1,2,3]. Considerando a disponibilidade de recursos minerais de terras raras no Brasil, o desenvolvimento dos processos de obtenção dessas matérias - primas mostra-se fundamental para impulsionar o setor de materiais de alta tecnologia no país [4,5].

A tecnologia de separação e purificação de terras raras é bastante complexa, devido principalmente à acentuada semelhança de comportamento físico e químico desses elementos. Este fato faz com que a metodologia usual consista na separação prévia em grupos, e a partir de cada concentrado seja processada a separação individual [6].

Dentre as várias técnicas de separação química descritas na literatura, a extração com solventes é a que tem sido adotada em escala industrial para obtenção de produtos com pureza de 95 a 99,999%, embora também sejam utilizadas com frequência associações com as técnicas de precipitação fracionada e troca iônica [3].

A técnica de extração com solventes baseia-se na transferência seletiva dos elementos de terras raras de uma fase aquosa (FA) para uma fase orgânica (FO) em um sistema contínuo de equilíbrio. A reextração, ou seja, a remoção de um ou mais elementos da fase orgânica é então realizada por contactação com diferentes soluções aquosas. Assim sendo, é possível a obtenção de elementos purificados de terras raras realizando - se sucessivamente três operações:- extração propriamente dita, reextração seletiva (*também denominada lavagem*) e reextração total [7].

Esta estrutura dimérica parece favorecer a formação de complexos pela substituição de um hidrogênio pelo cátion de terras raras, de forma que o mecanismo de extração seja o seguinte:



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

$(HG)_2$ é a unidade dimérica do D2EHPA

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

Na presença de excesso de terras raras é possível o deslocamento de dois hidrogênios de cada dímero, com a formação de uma espécie polimérica gelatinosa de solubilidade reduzida no solvente orgânico. Segundo OWENS [11], a formação desta terceira fase é influenciada também pelo tipo de diluente e pela natureza das espécies extraídas.

Considerando-se esses fatos, procurou-se neste trabalho, definir condições de obtenção dos concentrados de interesse evitando a formação desta fase gelatinosa, uma vez que a sua presença compromete a qualidade de separação das fases, podendo ainda provocar a decomposição do solvente.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

A matéria-prima utilizada foi o carbonato de didímio produzido pela NUCLEMON, cuja composição química é apresentada na tabela 1. Este material foi dissolvido em ácido clorídrico 6 N, gerando uma solução de cloretos de terras raras de concentração em óxidos totais de aproximadamente 270g/l. Para realização dos estudos, o pH e a concentração desta solução foram ajustados em valores pré-estabelecidos.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DO CARBONATO DE DIDÍMIO

ÓXIDO	TEOR (%)
La ₂ O ₃	45,9
CeO ₂	3,7
Pr ₆ O ₁₁	8,4
Nd ₂ O ₃	33,6
Sm ₂ O ₃	4,6
Eu ₂ O ₃	0,05
Gd ₂ O ₃	2,2
Tb ₄ O ₇	0,1
Dy ₂ O ₃	0,3
Ho ₂ O ₃	< 0,05
Er ₂ O ₃	< 0,05
Yb ₂ O ₃	< 0,05
Y ₂ O ₃	1,1

O agente extrator empregado foi o ácido di(2 etilhexil) fosfórico (D2EHPA) marca SIGMA, diluído em isododecano. Para as etapas de lavagem e reextração foram utilizadas soluções de ácido clorídrico.

II.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia adotada para o desenvolvimento desta pesquisa consistiu na programação de testes em bateladas, contracorrente descontínua e operações contínuas em misturadores-decantadores de laboratório.

Os testes em batelada consistiram basicamente na contactação da fase aquosa com a fase orgânica em um funil de separação, seguido de separação das fases por centrifugação. Foram estudados os seguintes parâmetros de extração: pH e concentração de óxidos de terras raras (R₂O₃) da solução de alimентация, relação volumétrica entre a fase orgânica (FO) e a aquosa (FA) e tempo de contactação. Na etapa de reextração, ve

rificou-se a influência da concentração da solução de ácido clorídrico e da relação volumétrica entre as fases. Neste último caso utilizou-se como solução de partida um extrato orgânico obtido em um dos testes de extração em contracorrente descontínua. A sequência desses experimentos assim como as condições adotadas são apresentadas nas tabelas 2 e 3, a seguir.

TABELA 2
CONDIÇÕES DOS TESTES EM BATELADA DE EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS

VARIÁVEIS	Nº DA SÉRIE			
	1	2	3	4
pH _{FA} *	-1,0 a 1,0	0,15	0,15	0,15
[D2EHPA] (M)	0,75	0,75	0,75	0,75
(FO/FA) _{volume}	1	0,25 a 4	4	4
[R ₂ O ₃] (g/l)	111	111	30 a 111	111
tempo de contac tação (min.)	10	10	10	1 a 10

* Os valores negativos de pH devem ser considerados somente como parâmetros indicativos da acidez das soluções aquosas de alimentação.

TABELA 3
CONDIÇÕES DOS TESTES EM BATELADA DE REEXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS

VARIÁVEIS	Nº DA SÉRIE		
	1	2	3
[HCl] (N)	0,5 a 8	2	6
(FO/FA) _{volume}	1	0,2 a 10	0,2 a 10

Os resultados obtidos nos testes de extração em ba telada forneceram indicações para programação dos testes de contracorrente descontínua, também realizados em funis de sepa ração. Conforme apresentado na tabela 4, nesta série de testes foram estudadas as seguintes variáveis:- concentração de terras raras na solução inicial de alimentação e concentração do agente extrator.

TABELA 4
CONDIÇÕES DOS TESTES DE EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS
EM CONTRACORRENTE DESCONTÍNUA

VARIÁVEIS	Nº DA SÉRIE		
	1	2	3
nº de estágios	3	3	3
PH _{FA}	0,15	0,15	0,15
[D2EHPA] (M)	0,75	0,75	1
(FO/FA) volume	4	4	4
[R ₂ O ₃] (g/l)	111	50	50

A partir dos resultados obtidos nos testes descon tínuos foram estabelecidas as condições para a operação contí nua de extração de terras raras, apresentadas no fluxograma da figura 2. Esta operação foi conduzida em um sistema de mistura dores- decantadores de vidro, composto por 10 estágios, sendo 3 de extração, 3 de lavagem e 4 de reextração. As células des se sistema são cilíndricas com câmaras de mistura de 13ml e de cantadores de 70ml.

II.3. CONTROLE ANALÍTICO

O controle analítico do processo foi realizado uti

lizando-se basicamente duas técnicas:- gravimetria (*via precipitação com oxalato*) para determinação do teor de óxidos totais de terras raras e espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP) para análises das terras raras nas fases aquosas.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. EXTRAÇÃO EM BATELADA E CONTRACORRENTE DESCONTÍNUA

Os resultados dos testes de extração em batelada (*figuras 3 a 6*) indicam que a porcentagem de extração aumenta com o número atômico das terras raras, ou seja as terras raras médias e pesadas são extraídas preferencialmente e as leves tendem a permanecer na fase aquosa. Pode-se observar também que, para cada elemento, a porcentagem de extração é função do pH e concentração de terras raras na fase aquosa de alimentação e da relação volumétrica entre as fases orgânicas e aquosa.

A curva de porcentagem de extração em função do pH da fase aquosa apresentada na figura 3, mostra que quanto maior o pH da solução inicial de terras raras, maior é a porcentagem de extração e maior é o fator de separação entre as terras raras. Como exemplo, temos, na tabela 5, os fatores de separação obtidos entre os elementos ítrio/lantânio, ítrio/gadolínio e gadolínio/lantânio.

TABELA 5
FATORES DE SEPARAÇÃO DE ALGUMAS TERRAS RARAS
NO SISTEMA D2EHPA - HCl

pH	FATOR DE SEPARAÇÃO		
	Y/La	Y/Gd	Gd/La
-0,50	20	5	4
0,10	100	25	4

A influência do pH foi também observada na formação da terceira fase, para valores superiores a -0,40, provavelmente devido à saturação da fase orgânica.

Com base nos resultados obtidos, fixou-se o pH da solução inicial em 0,15, variando-se a seguir, a relação volumétrica orgânico/aquoso de extração. Observou-se que a formação da terceira fase não ocorre para valores de $(FO/FA)_{\text{volume}}$ superiores a 2, embora a separação entre as terras raras médias e pesadas nestes casos seja comprometida, como mostra a figura 4.

A etapa seguinte consistiu na variação da concentração de terras raras da solução inicial, fixando-se em 4 a relação volumétrica orgânico/aquoso. A influência deste parâmetro no rendimento de extração pode ser observada na figura 5: as terras raras leves e médias são mais extraídas para menores valores de concentração, provocando uma diminuição do fator de separação leves/médias e pesadas. Desta forma, adotou-se a concentração de 111g R_2O_3 /l para os testes subsequentes.

Complementando os estudos de extração em batelada, a figura 6 mostra que o equilíbrio é atingido a partir de 3 minutos.

Considerando-se os resultados acima descritos, foram adotados para os testes em contracorrente descontínua as seguintes condições de extração:

$$pH_{FA} = 0,15; [D2EHPA] = 0,75M; \left(\frac{FO}{FA}\right)_v = 4; [R_2O_3] = 111g/l$$

Observou-se nesta etapa, a formação de terceira fase em operação com três estágios. Este efeito foi eliminado com a redução de concentração da solução inicial para 50g R_2O_3 /l, obtendo-se extração total das terras raras médias e pesadas, conforme mostra a figura 7. Resultados análogos foram obtidos para operação com D2EHPA 1,0M, apresentados na figura 8.

III.2. REEXTRAÇÃO EM BATELADA

As curvas apresentadas nas figuras 7 e 8 mostram que nas condições definidas de operação, ocorre uma extração parcial das terras raras leves e médias. A possibilidade de contaminação do concentrado de pesadas tornou necessário o estudo da etapa de lavagem do extrato orgânico, além da etapa de reextração total.

A eficiência da remoção das terras raras da fase orgânica foi estudada em batelada, com ácido clorídrico em várias concentrações e relações de fases orgânica/aquosa. Os resultados obtidos, apresentados nas figuras 9 a 11, permitiram estabelecer as condições de reextração seletiva (*lavagem*) e total para a operação contínua de separação de terras raras, apresentadas na tabela 6.

TABELA 6
CONDIÇÕES DE REEXTRAÇÃO TOTAL E SELETIVA ESTABELECIDAS PARA
A OPERAÇÃO CONTÍNUA DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS

PARÂMETROS	REEXTRAÇÃO SELETIVA	REEXTRAÇÃO TOTAL
[HCl] (N)	2	6
(FO/FA) _v	4	4

III.3. OPERAÇÃO CONTÍNUA DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS

Os dados de equilíbrio apresentados na tabela 7, mostram que as condições de operação adotadas possibilitam uma boa separação das terras raras leves e médias das pesadas. Neste caso, o lantânio, praseodímio, neodímio, samário e gadolínio foram separados nos refinados de extração e lavagem (RE e RL, *respectivamente*) e o ítrio e demais pesadas no refinado da reextração (RR). As concentrações de óxidos totais desses refinados foram de 20,8 19,5 e 1 g/l para RE, RL e RR, *respectivamente*. A análise dos dados obtidos indica ainda, a necessidade

de reciclo do refinado de lavagem aos estágios de extração, para aumento da taxa de recuperação das terras raras leves e médias.

TABELA 7
DADOS DE EQUILÍBRIO DA OPERAÇÃO CONTÍNUA DE EXTRAÇÃO DE
TERRAS RARAS NO SISTEMA D2EHPA - HCl

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (%)				%	%	%
	CTR	RE	RL	RR			
La	41,6	54,9	20,6	3,8	30	80	4,7
Pr	12,6	13,9	18,2	-	42	100	-
Nd	34,4	22,1	42,0	1,8	66	91	2,9
Sm	4,9	3,2	11,9	-	66	100	-
Gd	2,6	2,7	6,4	-	47	100	-
Y	2,4	0,1	0,2	68,8	97	4,4	95
Outras TR	1,5	3,1	0,7	25,6	-	-	-

CONCLUSÕES

Demonstrou-se, neste trabalho, a viabilidade de fracionamento do carbonato de didímio em concentrados de terras raras leves e médias (*lantânio, neodímio, praseodímio, samário e gadolínio*) e pesadas (*ítrio*), por extração líquido-líquido no sistema D2EHPA - isododecano - HCl.

As condições definidas permitiram a obtenção de um concentrado de ítrio 69%, correspondendo a um fator de concentração da ordem de 30 vezes para esse elemento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP - pelo apoio financeiro e ao laboratório de Espectrometria de Plasma da Divisão de Caracterização de Materiais do IPEN pela execução das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KILBOURN, B.T. The role of the lanthanides and yttrium in advanced engineering and high-technology ceramics. *J. Less - Common Met.*, 111 : 1-8, 1985.
- [2] FALCONNET, P. The economics of rare earths. *J. Less - Common Met.*, 111 : 9-15, 1985.
- [3] TOUGNET, J.P. Processos de obtenção e separação de terras raras. In: REVISTA MINÉRIOS E REMETÁLICA. *Minerais e metais estratégicos: proceedings of the 1st international symposium on..., held in Rio de Janeiro, 18-19 march, 1987.* Rio de Janeiro, 1987.
- [4] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Anuário mineral brasileiro.* Brasília, 1986.
- [5] HEDRICK, J.B. Rare-earth minerals and metals. In: U.S. BUREAU OF MINES. *Minerals yearbook* . Washington, U.S. Government, 1986. p.771-82.
- [6] KILBOURN, B.T. Lanthanides and yttrium (Raw materials for advanced and engineered ceramics). In: SMOTHERS, W.J. *Ceramics engineering and science: proceedings of a conference on..., held in Alabama, 11-12 February, 1985, v.6.: raw materials for advanced and engineered ceramics.* The American Ceramic Society, Columbus, 1985. p.1331-39.

- [7] RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. *Solvent extraction - Principles and applications to process metallurgy*. Amsterdam, Elsevier, 1984, 2v.
- [8] BROWN, C.G. & SHERRINGTON, L.G. Solvent extraction used in industrial separation of rare earths. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29: 193-209, 1979.
- [9] PEPPARD, D.F. & MASON, G.M. Some mechanisms of extraction of M(II), (III), (IV) and (VI) metals by acidic organophosphorus extractants. *Nucl. Sci. Eng.*, 16 : 382-8, 1963.
- [10] SATO, T. The extraction of uranium (VI) from hydrochloric acid solutions by di - (2 - ethylhexyl) - phosphoric acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 : 1853-60, 1965.
- [11] 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).

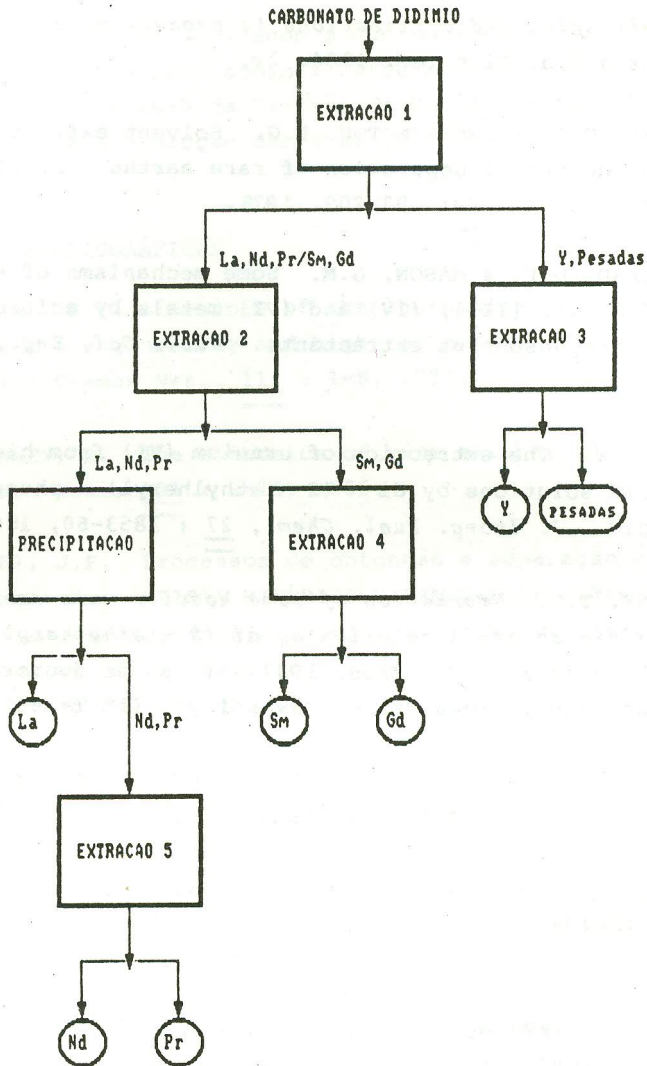


FIGURA 1 - Diagrama de blocos da rota adotada para obtenção de óxidos puros de terras raras, utilizando-se as técnicas de extração com solventes e precipitação fracionada.

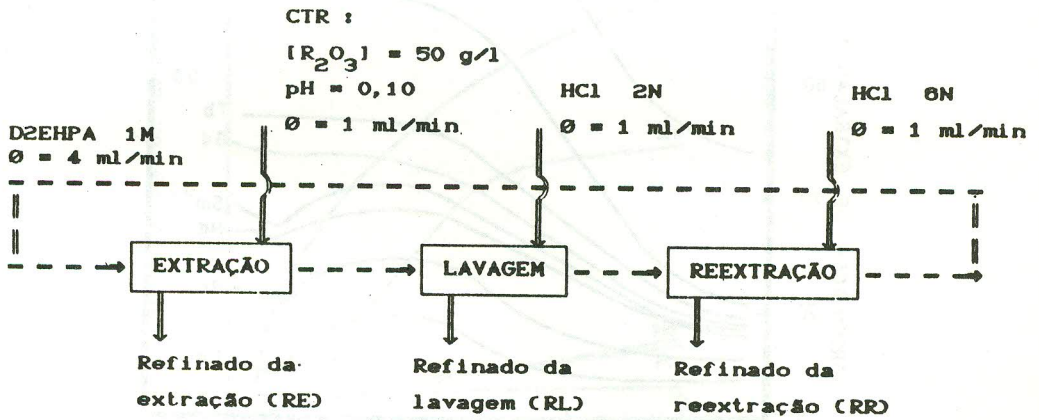


FIGURA 2 - Fluxograma da operação contínua de separação terras raras por extração com solventes.

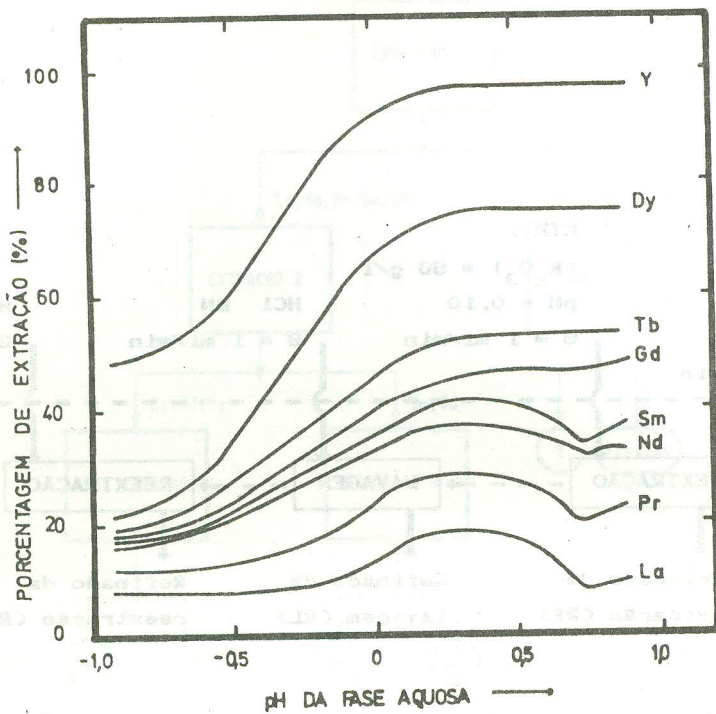


FIGURA 3 - Curvas de porcentagem de extração em função do pH da fase aquosa de alimentação.

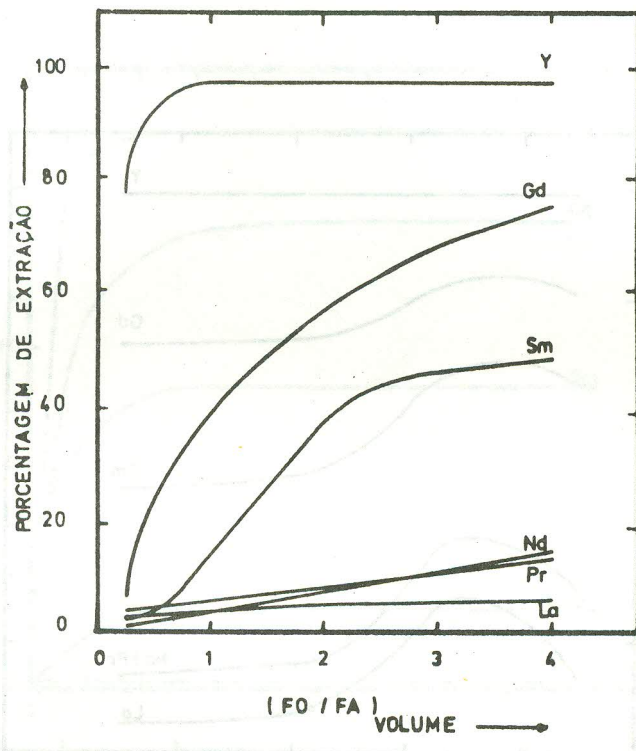


FIGURA 4 - Curvas de porcentagem de extração em função da relação volumétrica orgânico/aquoso.

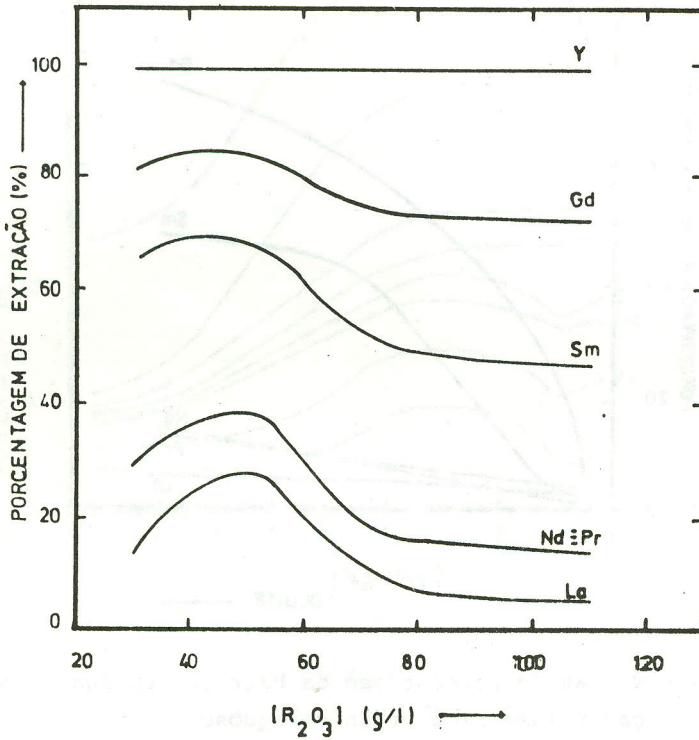


FIGURA 5 - Curvas de porcentagem de extração em função da concentração de óxidos de terras raras (R_2O_3) na fase aquosa de alimentação.

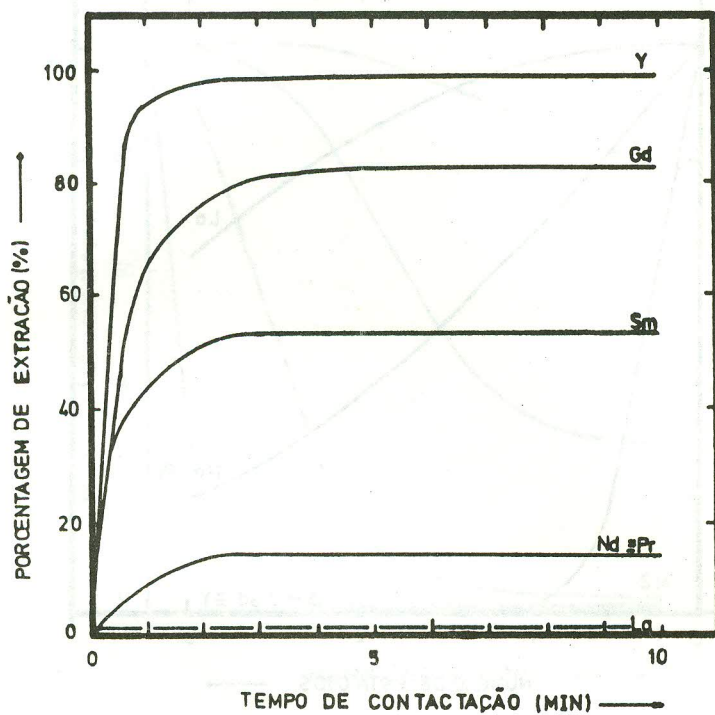


FIGURA 6 - Curvas de porcentagem de extração em função do tempo de contactação.

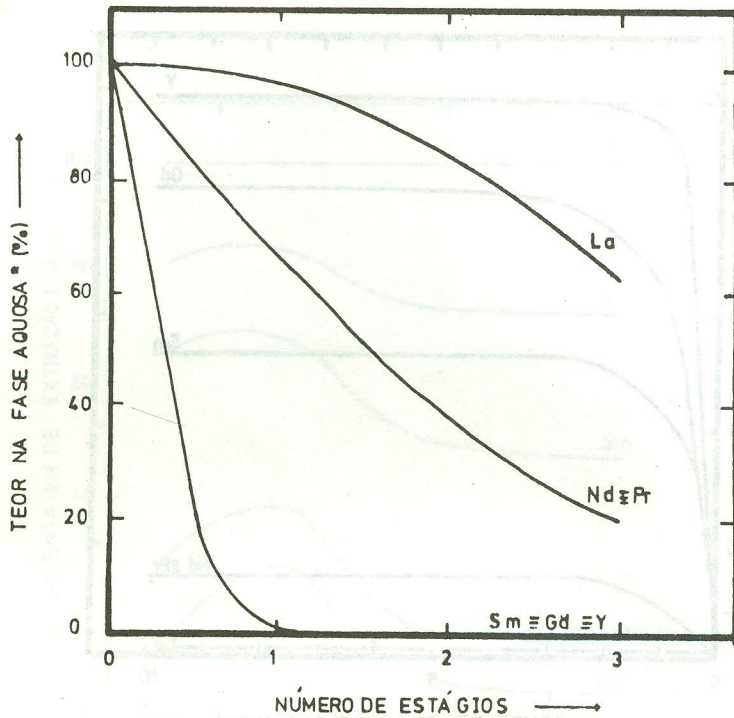


FIGURA 7 - Distribuição das terras raras nas fases aquosas de equilíbrio referentes à operação em contracorrente descontínua realizada nas seguintes condições: - pH = 0,15; [D2EHPA] = 0,75M; (FO/FA)_{volume} = 4 e [R₂O₃] = 50g/l.

* Valores calculados em relação à solução de alimentação.

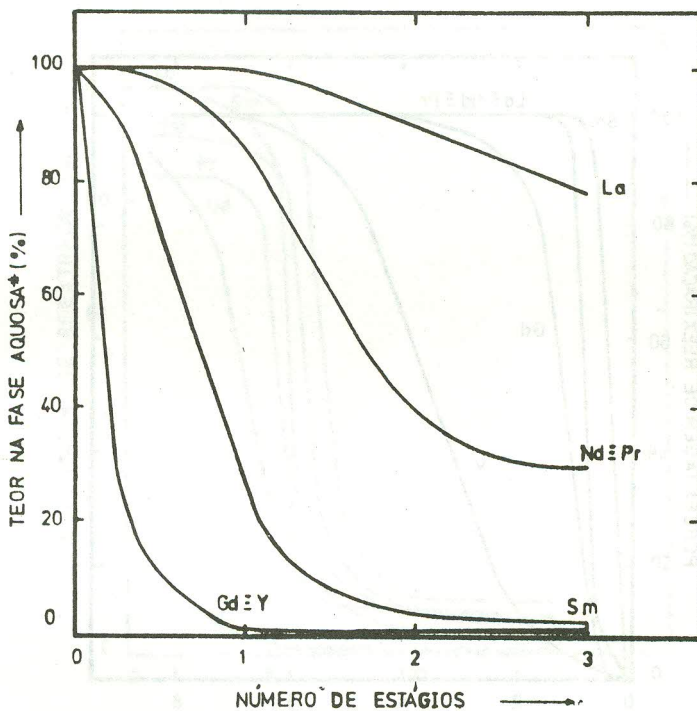


FIGURA 8 - Distribuição das terras nas fases aquosas de equilíbrio referentes à operação em contracorrente descontínua realizada nas seguintes condições:-
 pH = 0,15; [D2EHPA] = 1,0M ; (FO/FA)_{volume} = 4 e
 [R₂O₃] = 50g/l.
 * Valores calculados em relação à solução de alimentação.

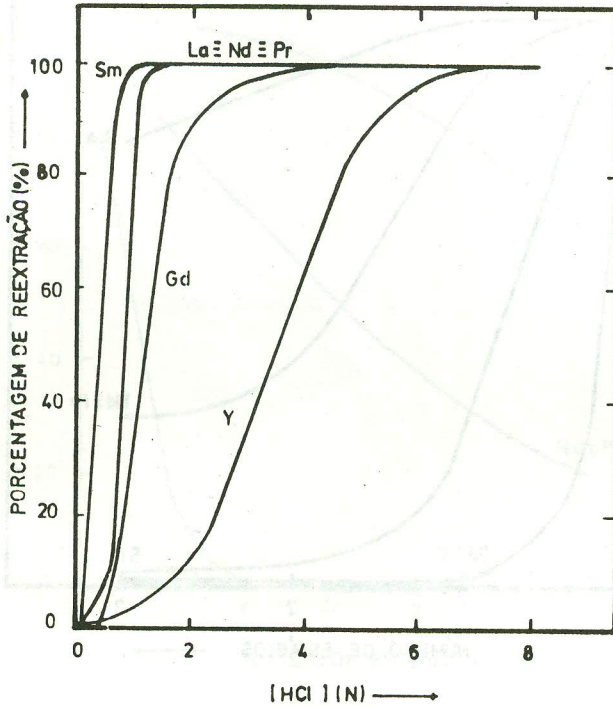


FIGURA 9 - Curvas de porcentagem de reextração em função da concentração da solução de ácido clorídrico.

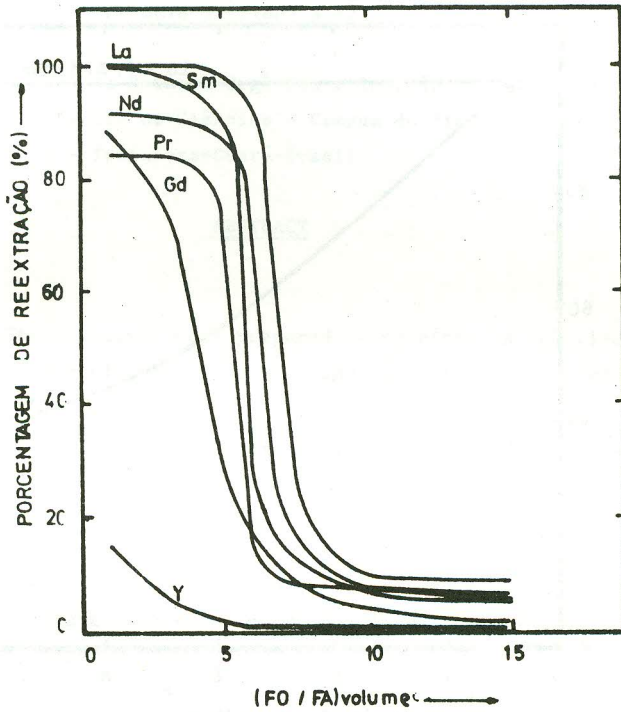


FIGURA 10 - Curvas de porcentagem de reextração em função da relação volumétrica orgânico/aquoso (solução de reextração: HCl 2 N).

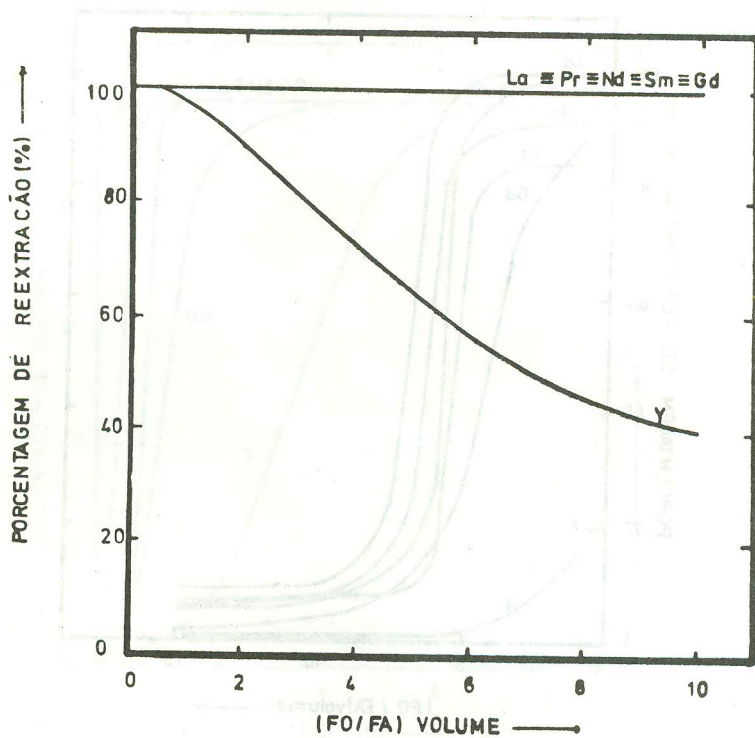


FIGURA 11 - Curvas de porcentagem de reextração em função da relação volumétrica orgânico/aquoso (solução de reextração: HCl 6 N).