



VI Jornada
PCI

ESTUDO DE TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTOS DE TERRAS-RARAS.

Study of hydrometallurgical techniques for production of rare earth element compounds.

Frank da Silva Braga
Ysrael Marrero Vera
COPMA - CETEM



Abstract | Obtaining rare earth elements (REE) is a complicated task, due mainly to the separation and purification difficulty of these elements. Solvent extraction using organophosphonic acids is the most widely used technique for separating REE. In order to increase the selectivity and the separation and to avoid the practice of saponification of the extractant, the use of complexing agents has been studied. The objective of this work was to study the separation of the rare earth elements Gd and Eu using the solvent extraction technique from a hydrochloric solution and using the extractant 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P507). Assays were performed using P507 without saponification; with saponification; and adding lactic acid (HLA) to the aqueous phase prior to extraction. The McCabe-Thiele isotherms were raised in presence and absence of lactic acid in liquor. The HLa added to the extraction system favored the REE extraction.

Introdução

Os elementos terras-raras (ETRs) constituem o grupo dos lantanídeos, além dos elementos Sc e Y, e encontram-se amplamente distribuídos pela crosta terrestre (Gupta et al., 2004). Estes elementos têm grande importância econômica devido ao elevado número de aplicações na indústria de alta tecnologia (Lapido-Loureiro, F. E. 2011). Pretendendo aumentar a seletividade da separação destes elementos, modificações nos processos de purificação têm sido estudadas, como a saponificação do extratante, a exemplo, P507, com bases comerciais como soda cáustica e amônia. Todavia, o emprego de extratantes saponificados origina um efluente aquoso com elevado teor de íons, se tornando necessário o tratamento destes efluentes antes da disposição no meio ambiente (Ruiz et al., 2003). Como alternativa ao processo de saponificação, o condicionamento da alimentação com complexantes é considerado uma alternativa promissora, pois melhora a separação dos ETRs (Sun et al., 2006).

Objetivos

Avaliar os efeitos das variáveis pH inicial da alimentação, grau de saponificação e concentração de ácido láctico sobre a extração do elemento mais pesado (Gd) e sobre a separação do par de elementos Gd/Eu, aplicando a metodologia do Planejamento Fatorial Experimental. Além disto, determinar o número de estágios necessários e a razão A/O para separação dos elementos em regime contínuo, a partir da obtenção das isoterms de extração e aplicando a metodologia de McCabe-Thiele.

Metodologia

O Planejamento Fatorial Experimental aplicado foi o de três níveis e duas variáveis sendo o total de experimentos igual a 9 (3^2) e mais 3 experimentos no ponto central somando um total de 12 ensaios de extração. Os valores de pH avaliados foram: 2,5; 3,0 e 3,5. Nos ensaios sem modificação o extratante orgânico usado foi o ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil éster (P507) nas concentrações 0,285 mol.L⁻¹; 0,4275 mol.L⁻¹ e 0,57 mol.L⁻¹ (diluído com isoparafina). Nos ensaios de extração com o P507 0,4275 mol.L⁻¹ foi saponificado: 10%, 20% e 30%. Nos ensaios de extração com adição HLa, as concentrações investigadas foram 0,10; 0,15 e 0,20 mol.L⁻¹ (com extratante 0,4275 mol.L⁻¹). A análise química do Eu antes e após a extração foi realizada por espectrofotometria UV-Vis ($\lambda = 394$ nm). A concentração total dos ETRs foi determinada por titulação complexométrica usando EDTA como titulante e alaranjado de xilenol como indicador. A concentração de Gd foi determinada a partir da diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de Eu. Para elaborar as isoterms, foi feita a extração variando a razão entre as fases aquosa e orgânica (A/O): 0,083; 0,100; 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 10; e 12. A concentração do P507 foi 0,4275 mol.L⁻¹

Resultados e Discussão

Das condições estudadas a mais adequada para separar Gd/Eu foi o licor em pH 3,0 e com 0,2 mol L⁻¹ de HLa. A seguir são apresentadas as isoterms de McCabe-Thiele usando o licor em pH 3,0 com e sem HLa 0,2 mol L⁻¹.

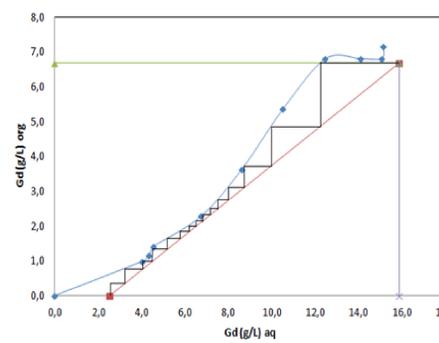


Figura 1: Diagrama de McCabe-Thiele. Alimentação pH 3,0. Linha de operação: A/O 0,50.

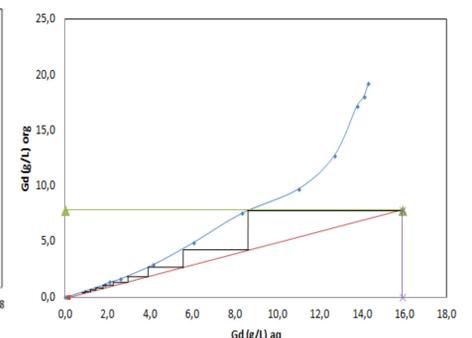


Figura 2: Diagrama de McCabe-Thiele. Alimentação pH 3,0 e HLa 0,20 mol/L. Linha de operação: A/O 0,50.

Partindo da alimentação sem HLa consegue-se extrair teoricamente 84% de Gd, em 15 estágios de extração, numa razão A/O 0,50 (Figura 1). A partir da alimentação com HLa 0,20 mol L⁻¹ pode-se extrair teoricamente 99% de Gd, em 10 estágios de extração, na mesma razão A/O (Figura 2).

O efeito tampão do ácido láctico na fase aquosa, que evita a diminuição drástica do pH durante a extração, favorece a extração e diminui o número de estágios necessário em relação ao processo de extração sem a presença do ácido láctico, considerando mesmo pH e razão A/O. Consequentemente, no ensaio com ácido láctico se obteve o európio com maior grau de pureza no refinado.

Conclusão

Os ensaios mostraram que o HLa melhorou a eficiência da extração, pois em 10 estágios teóricos podem ser recuperado 99% do Gd e em 15 estágios 84% de Gd no ensaio sem a presença do HLa. O uso do ácido láctico é uma alternativa promissora para o processo de separação dos elementos Gd/Eu. Com base no estudo realizado, realizaremos a separação do par Gd/Eu em regime contínuo em planta semi-piloto.

Referências

- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. Extractive Metallurgy of Rare Earth, First Edition, CRC Press Taylor&Francis Group, 2004.
- Lapido-Loureiro, F. E. Terras-Raras: Tipos de Depósitos, Recursos Identificados e Alvos Prospectivos no Brasil. In: Seminário brasileiro de terras-raras, 1º, 2011, Rio de Janeiro. Bases para o desenvolvimento de Terras raras no Brasil. Rio de Janeiro: Cetem - Centro de Tecnologia Mineral, 2011, 33.
- Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. Water Research 2003; 37; 1371-1377.
- Sun X, Wang Y, Li D. Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent. Journal of Alloys and Compounds 2006; 408-412; 999-1002.