

PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS MÉDIO-PESADOS

Carolina Bogéa da Costa

Aluna de Graduação de Engenharia Metalúrgica 10º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: julho de 2011 a julho de 2012
ccosta@cetem.gov.br

Regina Carrisso

Orientadora, Eng. Metalúrgica, D.Sc.
rcarrisso@cetem.gov.br

Clenilson Silva Sousa Júnior

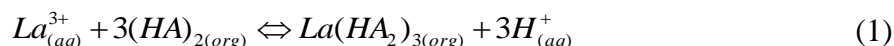
Coorientador, Químico Industrial, D.Sc.
cjunior@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

As terras raras (TR) constituem um grupo de elementos que pertencem ao grupo dos elementos de transição interna (antigo grupo III-B). Estes metais podem ser classificados de acordo com o seu número atômico fazendo assim uma separação em grupos classificados em pesados (Gd-Lu), também conhecidos com o grupo do ítrio e os leves (La-Eu), também conhecidos como o grupo do Cério.

A extração por solvente é uma técnica que vem sendo amplamente aplicada para a recuperação de metais em especial os metais de terras raras. É uma das principais técnicas de separação, purificação e recuperação de componentes de metal, incluindo metais de terras raras em escala industrial (YIN, *et al.*, 2010; HIRAI *et al.*, 2003). O processo consiste na adição de uma solução orgânica, contendo um solvente orgânico capaz de extrair o metal de interesse, a uma solução aquosa contendo diferentes metais. Após esse processo faz-se a re-extração para a recuperação do metal adicionando à fase orgânica uma solução aquosa (contendo os mesmos componentes químicos utilizados anteriormente na preparação da fase aquosa para a extração). Depois desse processo o metal é recuperado obtendo-se o metal na forma pura (GUPTA, 1990).

A formulação geral derivada da estequiometria de reação para a extração de lantanídeos (La) utilizando o extratante D2EHPA, pode ser apresentada conforme a Equação 1.



A constante de equilíbrio para a Equação 1 é dada da seguinte forma:

$$K_M = [La(HA_2)_{3(org)}] \cdot [H_{(aq)}^+]^3 / [La_{(aq)}^{3+}] \cdot [(HA)_{2(org)}]^3 \quad (2)$$

A forma mais comum de se avaliar a eficiência do processo de extração é através do coeficiente de distribuição (D) conforme $(D = [M]_{(org)}/[M]_{(aq)})$, sendo $[M]_{(org)}$ e $[M]_{(aq)}$ respectivamente concentração total do metal nas fases orgânica e aquosa sem levar em consideração a forma como o metal se encontra. Segundo NATHSARMA e DEVI

(2006), o valor de D depende de diversos fatores, como razão entre as fases aquosa e orgânica (razão A/O), concentração da solução extratante, temperatura, pH, entre outros. A extração seletiva de dois metais contidos em um mesmo licor pode ser expressa com a utilização do fator de separação (α_{Nd}^{Sm}), que pode ser definido como a razão entre os coeficientes de distribuição dos respectivos metais. Os valores elevados do α_{Nd}^{Sm} indicam a possibilidade de realização de uma extração seletiva dos metais.

2. OBJETIVOS

Estudar as variáveis influentes no processo de separação Sm/Nd, tais como concentração do extratante D2EHPA-ácido bis-2-etilhexil fosfórico (entre 10 e 30% v/v), concentração total das terras raras (entre 15 e 50 g/L), valor do pH do meio (entre 0,5 e 1,4) e relação A/O (entre 1/1 e 1/4,5). Uma investigação sobre as variáveis que controlam o processo foi realizada utilizando um planejamento de experimentos do tipo “cubo + estrela” (2^4) com ponto central num total de 26 testes. Deve-se salientar que a separação Sm/Nd, aqui tratada no trabalho implica, na separação de grupos de terras raras leves (até samário) das terras raras médias e pesadas (Nd em diante).

3. METODOLOGIA

Os ensaios de extração foram realizados com a adição de alíquotas de 25 mL de solução clorídrica (licor de TR) de concentração de terras raras totais 50g/L de acordo Awwal & Filgueiras (1988), adicionadas em erlenmeyers de 125 mL com a adição de HCl 1M, em cada frasco, sob agitação constante, com o intuito de alcançar o pH indicado no planejamento experimental. Após a estabilização da solução aquosa, 25 mL da solução orgânica que consistia do extratante D2EHPA diluído em isoparafina, foram adicionadas ao frasco. Nestes testes foram utilizadas diferentes relações entre as fases aquosa e orgânica. Os erlenmeyers foram colocados em mesa agitadora a 250 rpm por 15 minutos à temperatura ambiente. Após este tempo de contato, o sistema foi colocado num funil de separação, permanecendo em repouso por 40 minutos. As análises químicas das soluções aquosas iniciais e as soluções após contato dos testes foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As concentrações nas fases orgânicas foram calculadas por diferença.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando os valores experimentais, foi possível elaborar um modelo matemático, utilizando o software Statistica®, que melhor representasse os resultados de fator de separação (α_{Nd}^{Sm}) realizados no laboratório. Os valores de α_{Nd}^{Sm} para todos os pontos modelados apresentaram bons ajustes, quando comparados com os valores gerados experimentalmente, podendo ser observados com base nos valores residuais mostrados na Tabela 1, apresentando valores baixos de resíduos.

Tabela 1. Valores dos coeficientes de distribuição (D) dos testes para Samário e Neodímio e fator de separação experimental e modelado.

Teste	D_{Nd} experimental	D_{Sm} experimental	α_{Nd}^{Sm} experimental	α_{Nd}^{Sm} modelado	Resíduos
1	0,06	0,28	4,76	4,73	0,03
2	0,12	0,33	2,75	2,78	0,03
3	0,21	1,33	6,31	6,52	0,21
4	0,12	0,67	5,50	5,04	0,46
5	0,12	0,60	5,12	5,14	0,02
6	0,07	0,34	4,65	4,80	0,15
7	0,24	1,33	5,57	5,29	0,29
8	0,12	0,62	5,15	5,43	0,28
9	0,33	1,66	4,98	4,21	0,78
10	0,12	1,00	8,25	8,68	0,43
11	0,65	3,01	4,63	4,92	0,28
12	0,24	0,91	3,84	4,71	0,87
13	0,12	1,36	11,33	10,80	0,54
14	0,57	2,46	4,33	3,78	0,55
15	0,25	2,55	10,21	10,35	0,14
16	0,15	0,90	6,02	6,11	0,08
17	0,15	0,87	5,78	6,23	0,45
18	0,07	0,46	6,80	6,82	0,02
19	0,27	1,54	5,73	5,35	0,38
20	0,27	1,66	6,27	6,30	0,03
21	0,13	0,67	5,33	5,42	0,08
22	0,10	0,73	7,12	7,18	0,06
23	0,26	2,11	8,18	8,31	0,14
24	0,22	1,73	8,00	7,75	0,25
25	0,15	0,73	4,86	4,50	0,36
26	0,18	0,27	1,50	1,86	0,36

Para que todo samário (médio e pesados) seja todo extraído com uma pequena extração de neodímio (leves), deve-se haver um maior valor da relação entre os coeficientes de distribuição dos metais, isto é, um maior valor do fator de separação entre os dois metais, sendo assim, usando o modelo matemático encontrado chegou-se aos valores de variáveis críticas, segundo a apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de máximos, mínimos e críticos encontrados para o modelo testado.

Variáveis	Variável mínima	Valor crítico	Variável máxima
[D2EHPA] (% v/v)	10,0	14,51	25,29
A/O	1:4,5	1:1,1	1:1
pH	0,24	1,32	1,40
[TR]total (g.l ⁻¹)	19,42	36,41	50,00

Os resultados gerados mostram a viabilidade de aplicação de um modelo matemático que descreve um processo de extração por solvente dentro de um intervalo estudado, com um nível de ajuste satisfatório.

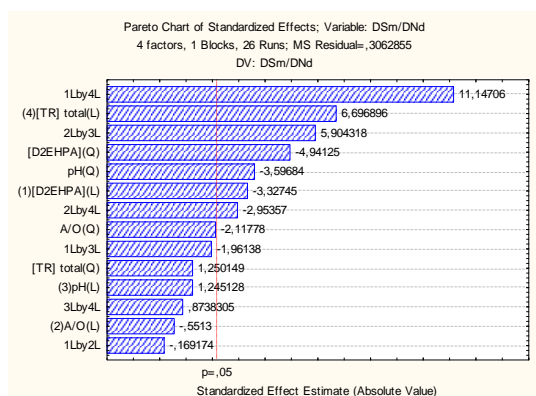


Figura 1 - Gráfico de Pareto representativo para a relação entre D de Sm^{3+} e D de Nd^{3+} .

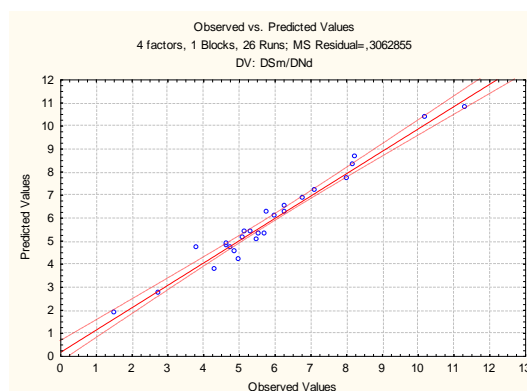


Figura 2 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a relação entre os coeficientes de extração de samário e neodímio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à RHODIA pelo fornecimento dos reagentes, às Indústrias Nucleares do Brasil – INB pelo fornecimento das matérias primas e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AWWAL, M. A., FILGUEIRAS, S. A. C., **Separação e purificação de gadolínio e outras terras-raras e ítrio**, Relatório de Progresso DETQ-010/88, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, NUCLEBRAS, 1988.

GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K. Hydrometallurgy in Extraction Processes, Flórida: 1 ed, v.1, 1990, p.27;31e 63.

HIRAI, T., NISHIHAMA, S., KOMASAWA, I. Advanced liquid-liquid extraction systems for the separation of rare earth ions by combination of conversion of the metal species with chemical reaction, **Jour. of Solid State Chem**, v.171, p.101-108, 2003.

NATHSARMA; K.C.; DEVI, N. Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272, **Hydrometallurgy**, v.84, p.149-154, 2006.

YIN, S., WU, W., ZHANG B., ZHANG, F., LUO, Y., LI, S., BIAN, X. Study on separation technology of Pr and Nd in D2EHPA-HCl-LA coordination extraction system, **Journal of Rare Earths**, v.28, p.111-115, 2010.