

EFEITO DA AÇÃO DE PIRAZONOLA NA EXTRAÇÃO DE GADOLÍNIO E EURÓPIO COM EXTRATANTES ORGANOFOSFORADOS

Frank Da Silva Braga

Aluno de Graduação da Química Industrial 5º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM :agosto de 2015 a agosto de 2016,

fbraga@cetem.gov.br

Bianca De Souza Manhães Valverde

Orientadora, Química, M.Sc.

bianca@eq.ufrj.br

Marisa Nascimento

Orientadora, Eng. Química

marisa@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo estudar a separação dos elementos de terras-raras (TR) európio e gadolínio através da extração por solventes (SX) utilizando extratantes organofosforados com adição de um agente quelante, um tipo de pirazolona. Soluções clorídricas de Gd e Eu foram preparadas a partir de um carbonato de Gd e Eu fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Foram estudados diferentes parâmetros como a natureza dos extratantes, fração molar de pirazolona nas misturas e a variação de pH. As análises químicas quantitativas das TR foram realizadas por ICP (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado). Os resultados mostram o efeito da mistura e dos valores de pH de trabalho sobre os valores de porcentagem de extração, além dos valores de coeficientes sinérgicos obtidos. O estudo do efeito sinérgico tem se mostrado bastante interessante no que tange a melhoria da seletividade no tema de estudo.

Palavras chave: extração por solventes, efeito sinérgico, terras-raras.

PYRAZOLONE ACTION EFFECT ON THE EXTRACTION OF EUROPIUM AND GADOLINIUM WITH ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS

ABSTRACT

The present work has the objective to study the separation of Gd and Eu by solvent extraction, using organophosphorus extractants, with a chelating agent, a type of pyrazolone. Chloride solutions of Gd and Eu were prepared from a Gd and Eu carbonate provided by Nuclear Industries of Brazil (INB). It was studied different variables as extractants nature, molar ratio of pyrazolone and pH variation. The quantitative chemical analysis of rare earth were made by ICP. The results show the mixtures effect and pH values, on the percentages of extraction and the synergistic enhancement coefficient obtained. The study of synergistic effect has been very interesting when it comes to improvement of selectivity in this study.

Keywords: solvent extraction, synergistic effect, rare-earths.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras compõem o grupo dos lantanídeos, que têm número atômico entre 57 e 71 e podem ser divididos em três grupos: leves (La-Eu); médios (Sm-Gd); e pesados (Gd-Lu) (SHRIVER e ATKINS, 2008; XIE et al., 2014). Desde 2010, o aumento dos preços internacionais das TR e as cotas de exportação da China têm provocado a discussão sobre novos projetos relacionados a TR em todo o mundo e muitos trabalhos sobre a extração por solventes desses elementos estão sendo realizados (ANDRADE, 2013). O interesse pelo estudo do efeito sinérgico, que consiste em estudar o comportamento da extração frente a uma solução orgânica composta por dois extratantes, que podem ter a mesma natureza, ou de naturezas diferentes vem crescendo, melhorando, em alguns casos, a seletividade no processo de extração (LIAO, et al. 2009).

Os óxidos desses elementos possuem diversas aplicações tendo um papel relevante para ciência de materiais. O óxido de európio pode ser usado na fabricação de cristal líquido para televisores, já o gadolínio é usado para realçar imagens de ressonância magnética, podendo também ser usado em ligas metálicas. Ambos possuem alto valor comercial. No processo de extração há a troca de cátions entre a fase aquosa e a orgânica, caracterizando a principal reação desse processo.

Neste trabalho o efeito sinérgico foi estudado utilizando dois extratantes organofosforados, CYANEX 272 (ácido di-2,4,4,-trimetilpentil fosfínico), P507 (ácido monoetilxilfosfônico) e a pirazolona (1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona- HPMBP). Pode-se observar na Figura 1 a estrutura dos dois extratantes organofosforados. A presença de mais átomos de oxigênio vizinhos ao grupo hidroxila aumenta a acidez da molécula, tornando o extratante mais forte. (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

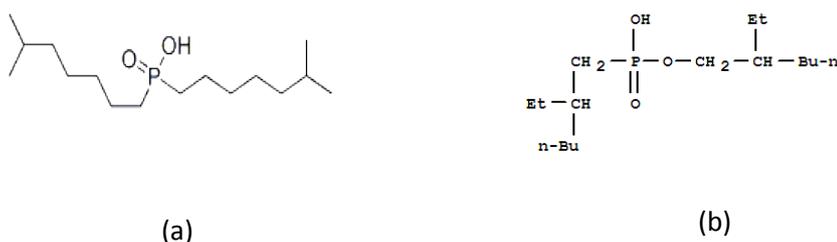


Figura 1 – Estruturas químicas dos extratantes utilizados: (a) CYANEX 272, (b) P507

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito sinérgico na extração por solventes dos elementos Eu e Gd utilizando dois extratantes organofosforados, CYANEX 272 e P507, em conjunto com o agente quelante HPMBP, bem como estudar a influência do pH.

3. METODOLOGIA

O licor de cloretos de Gd e Eu foi preparado, à quente, a partir de uma amostra de carbonato de Gadolínio e Európio, cedido pela INB, por adição de HCl concentrado em excesso estequiométrico. Antes da adição do HCl fez-se uma pasta de mistura do carbonato em questão com adição de um pouco de água destilada em um bécher, para facilitar a solubilização do mesmo. Após o preparo do licor, foi realizado o procedimento padrão de diluição da solução mãe para concentração $5 \times 10^{-3} \text{M}$.

A fase orgânica foi preparada na concentração de 0,1M utilizando cada um dos dois extratantes organofosforados; CYANEX 272 (ácido di-2,4,4,-trimetilpentil fosfínico) fornecido pela Cytec; e P507 (ácido mono-etil-exil-fofônico) fornecido pela LouyangInc - em conjunto com o agente quelante HPMBP fornecido pela Interprise Instrumentos Analíticos Ltda, variando sua fração

molar em intervalos de 0,1 e utilizando solvesso, um hidrocarboneto aromático, fornecido pela QUIMESP, como diluente.

Os ensaios de extração foram realizados adicionando volumes de 25mL da solução aquosa e orgânica (totalizando 50mL) em funis de separação de 250mL colocados em uma mesa de agitação recíproca por 15min em temperatura ambiente. Em seguida a mistura ficou em repouso por 40min até a separação total das fases. Realizou-se então a separação das fases, sendo a fase aquosa filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul para a remoção de resíduos de orgânico. O refinado foi então enviado para análise em ICP (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado). Foram estudados dois valores de pH 2,5 e 3,0. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos em todos os ensaios realizados. Nas Figuras 1, 2 são apresentadas as porcentagens de extração para as misturas Cyanex 272-HPMBP e P507-HPMBP.

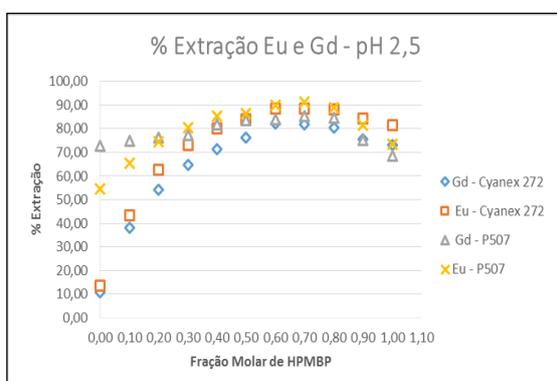


Figura 1- Efeito da fração molar de pirazolona na extração de Gd e Eu em pH 2,5.

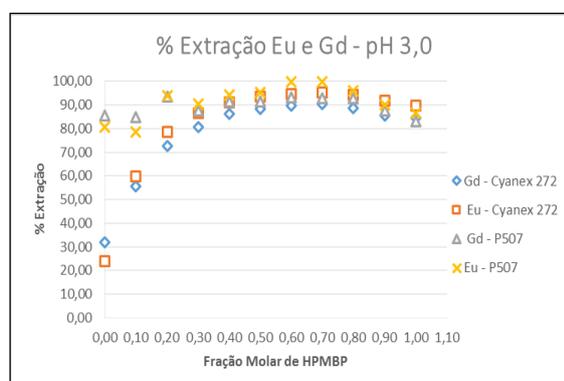


Figura 2 - Efeito da fração molar de pirazolona na extração de Gd e Eu em pH 3,0.

É possível observar que a diferença nos valores de extração obedeceu às diferenças estruturais dos extratantes, já que como mencionado anteriormente os extratantes organofosforados em questão se diferem pelo número de átomos de oxigênio na molécula, o que resulta na maior facilidade de ionização do hidrogênio. Também é possível verificar que um aumento do pH favoreceu um aumento da extração para os dois metais nos dois extratantes. O efeito sinérgico pode ser avaliado através do seu coeficiente sinérgico (R) demonstrado na Equação 1, onde um efeito sinérgico é considerado positivo quando o valor do seu coeficiente é ≥ 1 (LIAO et al., 2009).

$$R = \frac{D_{mistura}}{D_A + D_B} \quad (1)$$

Sendo A e B os extratantes de interesse.

Através da equação 1 obteve-se os gráficos de R comparando os pares Cyanex 272-HPMBP e P507-HPMBP nos valores de pH 2,5 e 3,0.

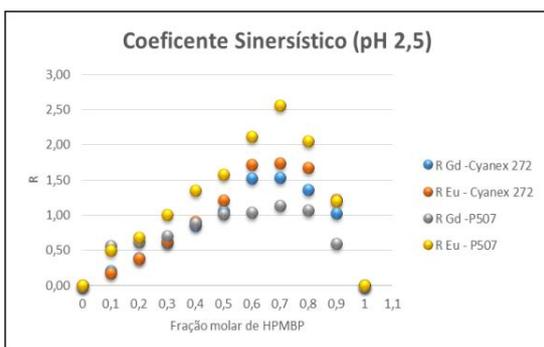


Figura 3 - Representação dos valores de R na extração de Gd e Eu em pH 2,5.

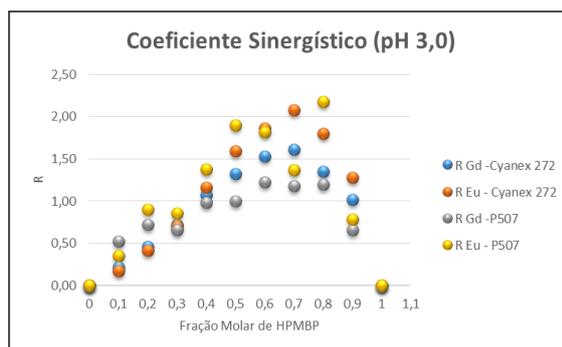


Figura 4 - Representação dos valores de R na extração de Gd e Eu em pH 3,0.

Nas figuras 3 e 4 podemos observar que os valores de R acima de 1 constituem uma grande faixa onde o efeito sinérgico se faz presente, sendo que tal efeito é maior para Eu em ambos os valores de pH de trabalho. Como os extratantes organofosforados tendem a extrair elementos de maior peso molecular, no caso, Gd, nota-se que ocorreu o inverso. Houve uma preferência pela extração do Eu, o que pode sugerir uma mudança no mecanismo reacional devido ao uso da pirazolona (HPMBP).

Foram levantadas as isotermas de McCabe-Thiele para os dois extratantes nos valores de pH 2,5 e 3,0 com fração molar de pirazolona 0,7 por conta do maior efeito sinérgico apresentado. (Figura 5)

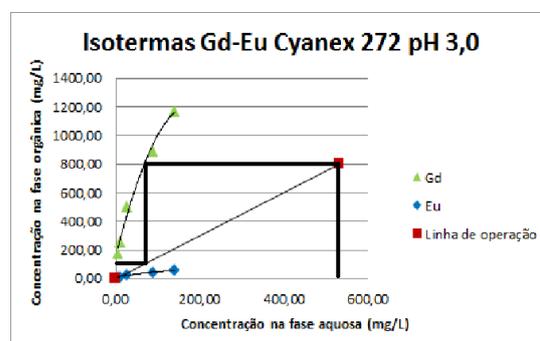
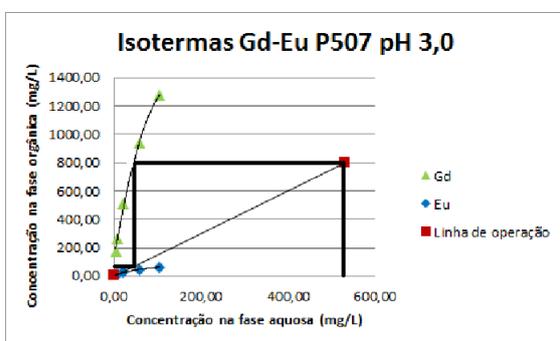
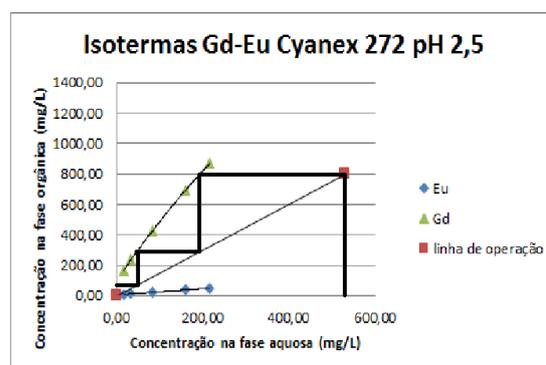
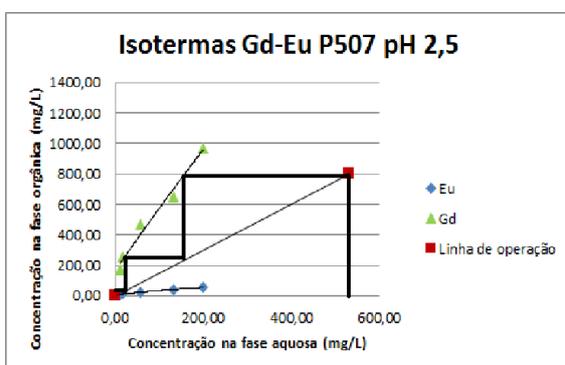


Figura 5 – Isotermas de McCabe-Thiele levantadas à X=0,7 de HPMBP para Gd e Eu em pH 2,5 e 3,0 para os extratantes Cyanex e P507.

Analisando as isotermas, percebe-se a preferência pelo elemento mais pesado, Gd, com curvas de equilíbrio esperadas, ficando a curva de equilíbrio de Eu bem mais baixa. O carregamento do

orgânico foi maior em pH 3,0. Observa-se também que as curvas de Gd começam a atingir um limite máximo de curva, que seria o ponto de máximo carregamento do solvente. O comportamento das isotermas de ambos os extratantes é bastante similar, como observado pelas linhas de operação traçadas. Usando a metodologia de McCabe-Thiele (RITCEY & ASHBROOK, 1984), pode-se calcular o número de estágios para um circuito pseudocontracorrente a fim de retirar Gd.

Uma vez que o efeito sinérgico é maior para Eu do que para Gd, novos testes já estão sendo realizados para verificação da inversão da preferência de extração, uma vez que Eu se apresenta em concentração menor no licor, o que poderia ser um ganho econômico para o processo de purificação. Dentro desse novo conjunto de testes, tem-se contemplado a utilização de extratantes aniônicos como por exemplo as aminas e seus sais que naturalmente já apresentam preferência por elementos de terras-raras mais leves. Assim, a HPMBP poderia se apresentar como um potencial ganho, juntamente com esses extratantes aniônicos, para o aumento eficiência de extração.

5. CONCLUSÕES

Os maiores valores de extração foram obtidos com o uso dos extratantes CYANEX 272 e P507 com a fração molar de pirazolona de 0,7, ou seja, o efeito sinérgico foi melhor sentido nessa fração. Observou-se também que o HPMBP faz com que haja inversão na preferência pela extração de Eu, uma vez que o esperado é a preferência por Gd (por ser o elemento mais pesado). Isso traz a possibilidade de mudança no mecanismo reacional, que pode ser elucidado com a realização de testes futuros.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a COAM pela realização das análises químicas dos ensaios, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, a INB pela amostra de carbonato de Gd e Eu e ao CETEM pela oportunidade de trabalhar nesse projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, R.H.P. Sumário Mineral 2013, **Departamento Nacional de Produção Mineral** p.88-89. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9006 > Acesso em: 20 de maio de 2015.
- LIAO, W., ZHOU, W., TONG, S., SONG, N., JIA, Q., Solvent extraction of rare earths from chloride medium with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalona-5 and sec-octylphenoxyacetic acid, **Separation and Purification Technology**, v. 69. p.97–101, 2009
- RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., Solvent Extraction – Principles and applications to process metallurgy. v. I e II, **Elsevier Science Publishers**, 1984.
- SHRIVER, D., ATKINS, P., **Química Inorgânica**, 4^a ed., Porto Alegre: Bookman; 2008.
- XIE, F., ZHANG, T.A.; , DREISINGER, D. , DOYLE, F. , A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions, **Minerals Engineering**, 2014;56; 10–28.