

Estudos de técnicas hidrometalúrgicas para produção de compostos de terras-raras

Study of hydrometallurgical techniques for rare earth compounds production

Frank da Silva Braga

Bolsista PCI, Técnico em Química.

Ysrael Marrero Vera

Supervisor, Eng Químico, D. Sc.

Resumo

A extração líquido-líquido é a metodologia de purificação dos elementos terras-raras (ETRs) mais utilizada atualmente na indústria. O uso de agentes complexantes, como o ácido láctico (HLac) vem sendo estudado nas etapas de extração e lavagem com o objetivo de melhorar a seletividade da separação dos ETRs e ao mesmo tempo evitar a prática da saponificação do extratante. Os objetivos deste trabalho foram avaliar o efeito do ácido láctico na etapa de extração em regime contínuo e na lavagem em batelada para o par de ETRs Gd/Eu. Constatou-se que para uma razão A/O de 0,5 e em 10 estágios de extração houve a extração de 83,8% de Eu, 94,1% de Gd e um fator de separação Gd/Eu de 3,08 quando a alimentação foi dopada com 0,2 mol.L⁻¹ de HLac. Quando não foi adicionado o HLac à alimentação foram extraídos 73,0% de Gd, 46,1% de Eu e obteve-se um fator de separação de 0,31 em 15 estágios de extração e com uma razão A/O de 0,5. Para os ensaios de lavagem, o melhor percentual de lavagem de Eu foi obtido com HLac 0,3mol.L⁻¹, solução de lavagem com Gd₂O₃ 6g.L⁻¹ e pH 1,0.

Palavras chave: extração; terras-raras; lavagem; ácido láctico; regime contínuo.

Abstract

Liquid-liquid extraction is the most commonly used methodology for rare earth element (REE) purification in the industry. The use of complexing agents such as lactic acid (HLac) has been studied in the extraction and scrubbing steps with the objective of improving the selectivity of the separation of the REEs and at the same time avoiding the practice of extractant saponification. The objectives of this work were to evaluate the effect of lactic acid in the step of continuous extraction and batch scrubbing for the pair of REEs Gd/Eu. It was found that for an A/O ratio of 0.5 and in 10 extraction stages 83.8% Eu and 94.1% Gd were extracted and a Gd/Eu separation factor of 3.08 was obtained when the feed was doped with 0.2 mol.L⁻¹ of HLac. When the HLac was not added to the feed 73.0% Gd and 46.1% Eu were extracted and a separation factor of 0.31 was obtained in 15 extraction stages and with an A/O ratio of 0, 5. For the scrubbing assays, the best scrubbing percentage of Eu was obtained with HLac 0.3 mol.L⁻¹, scrubbing solution with Gd₂O₃ 6g.L⁻¹ and pH 1.0.

Key words: extraction; rare earth; scrubbing; lactic acid; continuous.

1. Introdução

Os estudos envolvendo elementos terras-raras (ETRs) vêm aumentando nos últimos anos, devido às suas aplicações na indústria de tecnologia de ponta. A exemplo, Gd pode ser usado no sistema de segurança de reatores nucleares e o Eu em lâmpadas de televisão (ABRÃO, 1994). Com propriedades físico-químicas muito semelhantes e de ocorrência natural em conjunto, os ETRs impõem certa dificuldade à sua separação e purificação.

A técnica que atualmente é a mais empregada na separação dos ETRs é a extração por solventes e são os extratantes ácidos organofosforados os mais utilizados (RITCEY, 2006). Para aumentar a eficiência de separação dos ETRs pode-se realizar o processo de saponificação do extratante, em que ele é neutralizado parcialmente, melhorando a extração e separação dos ETRs. Contudo, essa prática gera efluentes danosos ao meio ambiente que devem ser removidos da água antes do seu descarte a partir de operações que são custosas. Neste contexto, faz-se necessária uma busca por processos alternativos de separação. Um deles é o uso de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido láctico, que é ambientalmente mais amigável por ser biodegradável, sendo o processo de remoção deste da água simples e barato. O ácido láctico (HLac) em conjunto com o íon lactato em meio aquoso funcionam como um tampão de pH, o que evita a diminuição drástica do mesmo, favorecendo a reação de extração e aumentando a eficiência da separação dos elementos segundo Gomes et al. (2017).

Para estimar a razão A/O e quantos estágios teóricos são necessários para alcançar uma determinada meta de extração em regime contínuo é necessário construir a isoterma de equilíbrio de extração do elemento que se deseja ser extraído e depois aplicar a metodologia de McCabe-Thiele (RITCEY, 2006). Uma isoterma de extração consiste em um gráfico que reúne um conjunto de pontos e cada ponto representa a concentração de equilíbrio do elemento em fase aquosa e orgânica e cada ponto caracteriza um sistema com composição diferente à composição dos outros pontos.

A etapa seguinte é a lavagem do orgânico carregado, feita em conjunto com a extração. E a isoterma de lavagem pode ser construída da mesma forma que a de extração. É importante determinar as melhores condições como pH, composição da solução de lavagem e eventuais aditivos ao processo para elaborar as isotermas desta etapa (Zhang, 2016).

2. Objetivos

-Avaliar a extração do par Gd/Eu realizada em regime contínuo e em contracorrente a partir de um licor com e sem ácido láctico.

-Definir a melhor condição de lavagem da fase orgânica produzida na extração e obtenção da isoterma de lavagem.

3. Material e Métodos

3.1. Reagentes

O licor de alimentação utilizado na extração foi obtido pela digestão com HCl dos óxidos dos elementos. A composição dele foi 18,12 g.L⁻¹ de Gd₂O₃ e 4,86 g.L⁻¹ de Eu₂O₃. O extratante empregado foi o ácido 2-etil- hexil fosfônico mono 2-etil- hexil éster (P507) na concentração de 0,425 mol.L⁻¹ e foi diluído em isoparafina. O ácido láctico foi usado na concentração 0,2 mol.L⁻¹ e o pH da alimentação 3,0. O orgânico carregado produzido nessa etapa foi usado nos testes de lavagem com solução de lavagem composta por 6 g.L⁻¹ Gd₂O₃ e ácido láctico em concentração 0,3 mol.L⁻¹. Os refinados e a alimentação foram analisados por espectrofotometria UV-Vis para quantificar o elemento Eu. A concentração de ETRs total foi realizada pela titulação complexométrica com EDTA. A concentração de Gd foi determinada pela diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de Eu.

3.2. Ensaio de extração contínua

Os testes de extração em regime contínuo foram feitos em uma planta de extração semi-piloto. A planta sem ácido láctico teve 15 estágios e a com ácido láctico teve 10 estágios. Essas condições foram definidas nos ensaios em batelada.

3.3. Ensaio de condições de lavagem

Foi utilizado o planejamento fatorial de experimentos (Box-Behnken) para avaliar os efeitos na solução de lavagem de: pH na faixa 1,0, 1,5 e 2,0; concentração de Gd₂O₃ na faixa de 3,0 g.L⁻¹ , 4,5 g.L⁻¹ e 6,0 g.L⁻¹ ; concentração de ácido láctico na faixa de 0,1 mol.L⁻¹ , 0,2mol.L⁻¹ e 0,3mol.L⁻¹, o orgânico utilizado foi produzido na etapa de extração.

3.4. Isoterma de lavagem em batelada

Os ensaios foram feitos em batelada para obter as isotermas pela aplicação da metodologia de McCabe-Thiele. As razões A/O usadas para construir a isoterma de lavagem foram 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8.

4. Resultados e Discussão

Na Figura 1, mostram-se os resultados de extração para os elementos Gd e Eu nas plantas com e sem uso de ácido láctico.

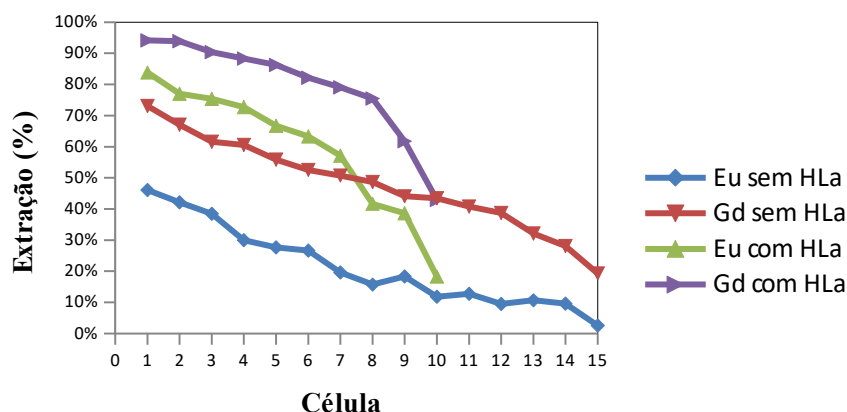


Figura 1 – Valores de extração acumulada dos elementos Gd e Eu por célula nos testes realizados na planta semi-piloto com e sem ácido láctico.

Pode-se observar que com o uso do ácido láctico obteve-se maiores valores de extração para ambos os elementos, gadolínio e európio, do que quando não se utilizou o ácido láctico. O ácido láctico atuou como tampão de pH na solução aquosa e com isto a reação de extração foi favorecida, levando aos valores altos de percentual de extração (Tabela 1).

Para a planta operada sem uso de ácido láctico, os valores de extração para o par Gd/Eu foram menores (Tabela 1). A reação de extração por si só, sem o auxílio de um agente tamponador, não foi capaz de fornecer valores de percentual de extração tão altos quanto os obtidos com o ácido láctico, mesmo operando com mais células (15 células de extração).

A tabela 1 mostra os valores de Extração (%) e fator de separação β Gd/Eu.

Tabela 1. Dados de extração e β Gd/Eu dos testes em regime contínuo.

| Planta | Extração (%) | β Gd/Eu |
|----------|-----------------|---------------|
| Sem HLac | Eu - 46,1 ± 6,2 | 0,31 ± 0,02 |
| | Gd - 73,0 ± 3,7 | |
| Com HLac | Eu - 83,8 ± 3,4 | 3,08 ± 0,42 |
| | Gd - 94,1 ± 0,7 | |

Pode-se destacar que o percentual de extração chegando a 94,7% para fator de separação quando foi adicionado o 3,08, indicando que além foi possível melhorar a do par Gd/Eu.

uso de HLac aumentou o de ambos os elementos, Gd e 86,9% para Eu. O também foi mais alto, ácido láctico, chegando a de aumentar a extração, seletividade de extração

Na figura 2, há os perfis de desejabilidade elaborados no software Statistica para determinação da melhor condição de lavagem, onde se avaliou a influência das variáveis na solução de lavagem: concentração de

Gd_2O_3 , a concentração de HLac e o pH, sobre o percentual de lavagem de Eu e o fator de separação entre Eu e Gd ($\beta_{Eu/Gd}$).

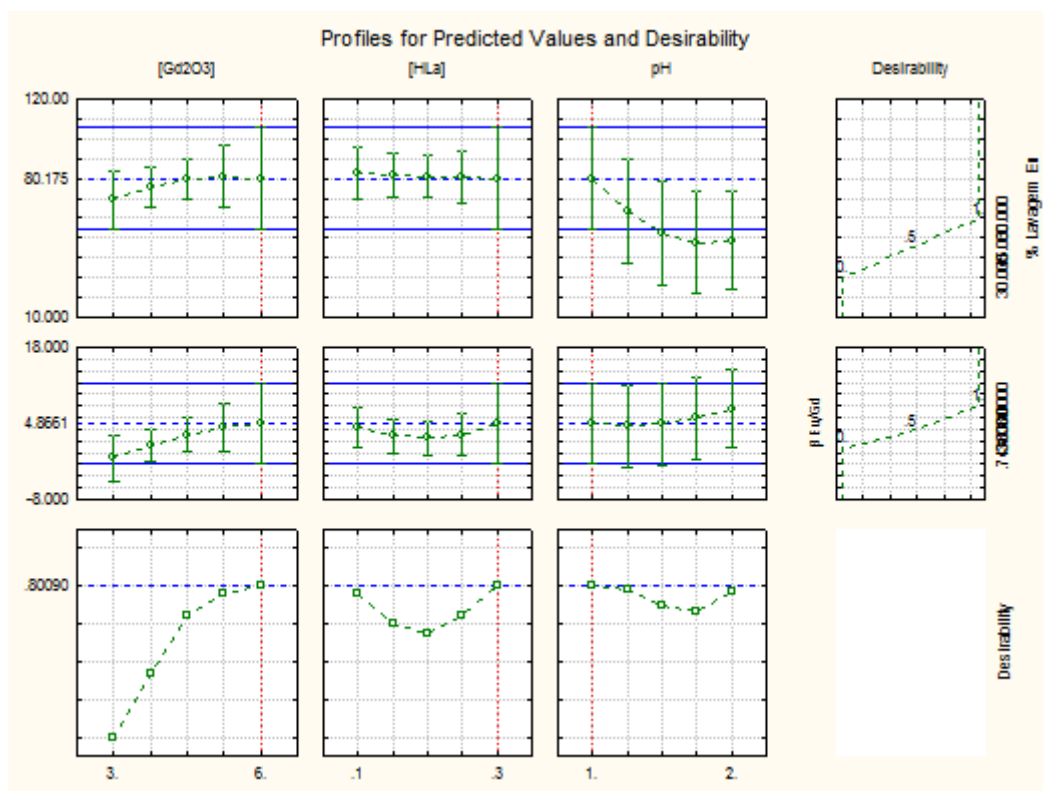


Figura 2. Perfis de valores previstos e desejabilidade para as variáveis independentes: concentração de Gd_2O_3 , concentração de ácido láctico e pH; e variáveis resposta: percentual de lavagem de Eu e fator de separação ($\beta_{Eu/Gd}$).

É possível perceber que a condição que otimiza simultaneamente lavagem de európio e fator de separação é a que possui os maiores valores das variáveis avaliadas, isto é, 6 g.L^{-1} de Gd_2O_3 , $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de HLac e pH 1,0. Nessas condições, a migração do elemento európio para a fase aquosa e do gadolínio para fase orgânica são favorecidas, possibilitando uma fase orgânica rica em gadolínio.

Na figura 3 é mostrada a isoterma de lavagem de Eu utilizando orgânico carregado produzido na etapa de extração com $0,82 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu e $2,99 \text{ g.L}^{-1}$ de Gd, com solução de lavagem contendo 6 g.L^{-1} de Gd_2O_3 , em pH 1,0 e concentração de HLac $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

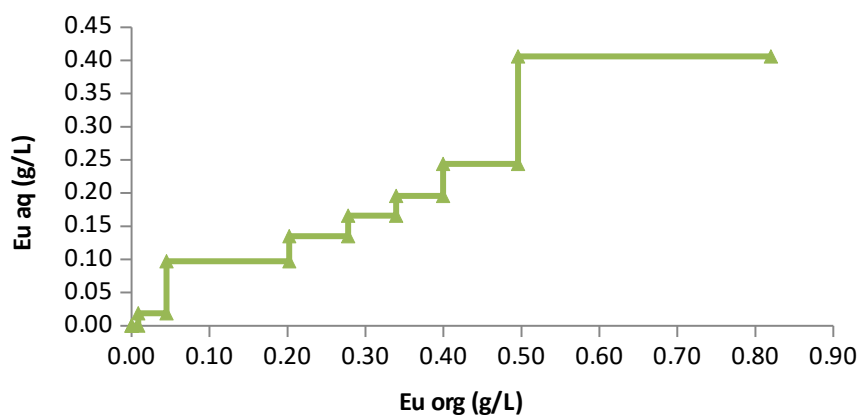


Figura 3. Isoterma de lavagem de Eu. Orgânico carregado: Eu 0,82 g.L⁻¹ e Gd 2,99 g.L⁻¹; pH 1,0; concentração de ácido láctico 0,3 mol.L⁻¹.

É possível lavar 99,1% de Eu com 6 estágios e uma razão A/O igual a 2. O uso do ácido láctico favoreceu a lavagem do elemento Eu, pois melhorou a eficiência de lavagem.

5. Conclusão

Neste trabalho foi avaliado o efeito do ácido láctico sobre a extração líquido-líquido em regime contínuo, sendo que o uso de ácido láctico aumentou o percentual de extração de ambos os elementos, com menor número de estágios. Nos testes de condições da etapa de lavagem da fase orgânica carregada, obtida na etapa de extração, o ácido láctico também melhorou o percentual de lavagem de európio e permitiu construir uma isoterma com poucos estágios. Os próximos testes deverão abordar a lavagem em regime contínuo para completar o processo de separação dos elementos gadolínio e európio em regime contínuo.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Cnpq pela bolsa concedida, ao Cetem pela infraestrutura, ao meu supervisor e aos colegas de laboratório.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro: 1994.

GOMES R, C. et al. **The Influence of Lactic Acid Concentration on the Separation of Light Rare Earth Elements by Continuous Liquid–Liquid Extraction with 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester**. *Met and Mat Trans B*, v. 49, p 460–465.

RITCEY, G. M., **Processes in Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy**; Revised 2nd edition, v. 2. Ottawa: G. M. Ritcey and Associates Incorporated: 2006.

ZHANG, J.; ZHAO, B. Solvent Extraction in Metal Hydrometallurgy. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Switzerland: Springer, 2016.