

ESTUDOS PRELIMINARES DA SEPARAÇÃO DE DISPRÓSIO ORIGINÁRIO DE XENOTIMA A PARTIR DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

PRELIMINARY STUDIES FOR SEPARATION OF DYSPROSIUM ORIGINATED FROM XENOTIME USING SOLVENT EXTRACTION

João Marcos Batista do Nascimento

Aluno de Graduação de Engenharia Química 3º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: outubro de 2017 a junho de 2018

joaombn97@gmail.com

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

Resumo

O presente estudo mostra resultados concernentes à técnica de extração por solventes de elementos disprósio (Dy) e térbio (Tb) presentes numa fase aquosa para uma fase orgânica composta por uma mistura do extratante orgânico e do diluente isoparafina. A pesquisa foi conduzida para buscar o meio aquoso (dentre nitrato, cloreto e sulfato), o extratante (dentre D2EHPA; P507; Cyanex 301, 302 e 572 e ácido versático) e o pH mais apropriado para a separação de disprósio e térbio. Nas condições analisadas, definiu-se aquela que oferece o maior fator de separação (β) entre estes dois metais, além de valores desejados de %Extração de Dy. O estudo mostrou que as condições encontradas que melhor se adequaram a um valor alto de $\beta_{Dy/Tb}$, com significativa extração de Dy, foi em pH 1, no meio cloreto, com 26% v/v de P507 como fase orgânica extratante.

Palavras-chave: Extração por Solventes, Disprósio, Elementos terras - raras.

Abstract

The present study shows the results concerning the solvent extraction technique of dysprosium (Dy) and terbium (Tb) present in aqueous solution to an organic phase containing an organic extractant and isoparaffin as a diluent. The research was conducted to find the aqueous media (among nitrate, chloride and sulphate), extractant (among D2EHPA; P507; Cyanex 301, 302 e 572 and versatic acid) and pH more appropriated to the separation of the metals present in the liquor. It was defined the one with the higher separation factor (β) between these two metals, but still with significative percentages of Dy extraction. The condition that best suited the requirements above was: pH 1, chloride media and 26% v/v P507 as organic extractant phase.

Keywords: Solvent Extraction, Dysprosium, Rare Earth Elements.

1 INTRODUÇÃO

A China detém as maiores reservas e é responsável pelas de mais de 90% da produção mundial dos óxidos e dos metais de terras - raras. O disprósio é vendido por esta, tanto na forma de óxido quanto metal, e é o terceiro elemento mais caro do grupo, atrás do európio e térbio (Lima 2012). Levando em consideração que o Brasil é dependente da importação desses produtos, e que os mesmos possuem uma demanda internacional sempre crescente; de um país que já impôs embargos de exportação, controlando a quantidade anual de terras-raras que saíria do país, com objetivo de alavancar a própria indústria; é desejoso, economicamente, obter uma fonte nacional desses materiais, de forma a suprir a

necessidade nacional bem como exportar, tendo em vista os preços podem sofrer variações positivas de valor de mercado.

Os elementos terras - raras (ETRs) são objeto de interesse que só vem crescendo nas últimas décadas. Com grande aplicabilidade e potencial de inovação, tendo esses produtos múltiplos empregos, destacando entre eles o disprosio, que é usado em ímãs permanentes e motores híbridos, por exemplo (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

A separação e obtenção do disprosio oriundo de um licor de lixiviação do mineral xenotima é o foco deste estudo. A xenotima é encontrada na mina de Pitinga – AM, uma minapolimetálica e principalmente de estanho. A xenotima é um mineral de fosfato de ítrio (YPO_4) contendo cerca de 61,60% de óxidos de terras - raras (OTR), sendo a maior parte destes membros da fração pesada. O óxido de disprosio (Dy_2O_3) corresponde a cerca de 10,64% dessa fração (Lima 2012).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do tipo de extratante, sua concentração e o pH do licor de alimentação sobre a separação Dy/Tb. Definir as melhores condições para a realização da separação desejada.

3 METODOLOGIA

A solução sintética de disprosio e térbio foi preparada a partir dos seus óxidos, numa concentração de 4,74 g/L de Tb_4O_7 e 32,25 g/L de Dy_2O_3 . Nesta solução o Tb é representante da fração de ETRs mais leve que o Dy e o Dy representa os ETRs mais pesados que o Dy de um licor de lixiviação da xenotima. Os óxidos foram digeridos com ácido mineral quente (300 °C) e se usou uma placa de aquecimento e agitação. O pH da solução pode ser ajustado tanto por evaporação do ácido e diluição quanto com lentilhas NaOH. As soluções dos extratantes foram preparadas na concentração desejada, misturando os volumes de extratante e diluente adequadamente. Os extratantes estudados foram: D2EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico); P507 ácido di(2-etil-hexil)fosfônico; Cyanex 301 (ácido bis(2,4,4-trimetil-pentil) ditiofosfínico), 302 (Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) monotiofosfínico) e 572 (mistura de ácidos fosfínicos e fosfônicos) e ácido versático (mistura de ácidos carboxílicos de 10 carbonos).

As duas fases foram postas em contato direto em pequenos frascos, com 20mL de cada fase e agitadas por 30 min a 270 rpm numa mesa agitadora. A separação entre a fase orgânica e aquosa foi feita com papel de filtro 1PS. Para retirar o excedente de solvente presente em fase aquosa esta foi filtrada em papel de celulose por gravidade e depois a vácuo por uma membrana com tamanho de poro de 0,22 μm .

Os refinados foram analisados quanto ao pH e a concentração de Dy, Tb e de ETR total. A concentração do Dy se determinou por espectrofotometria UV – Vis (a absorbância do disprosio foi medida em 806 nm). A concentração do térbio foi realizada através de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e o conteúdo total de terras - raras foi determinado pela titulação com EDTA e indicador de xilenol laranja. Foi usado um titulador automático Titrino Plus da Metrohm.

As variáveis manipuladas foram o pH (0,5; 1,0 ou 1,5 para D2EHPA; 1,0; 2,0; 3,0; 3,5; 4,5 ou 5,5 para ácido versático; 1,0; 2,0 ou 3,0 para os demais) e as %v/v de extratante foram calculadas de forma que a razão "do número total de mols de ETR: número de mols extratante" fosse 1:1, 1:1,5 e 1:2. Portanto, para o P507, Cyanex 272, Cyanex 572 D2EHPA têm-se as %v/v de 17, 26 e 35%; para o Cyanex 302 (20, 30 e 40%) e para o Cyanex 301 (31; 46,5 e 62%) e Ácido Versático 8,5, 13 e 17,5%.

Combinando as variáveis têm-se um total de 9 condições possíveis, com uma triplicata para o ponto central, fazendo-se 11 ensaios; considerando que cada um foi feito em triplicata, totalizam-se 33 ensaios.

A técnica de extração por solventes se vale da capacidade de um determinado soluto de se distribuir em duas fases imiscíveis entre si (Zhang et al, 2016), que uma vez em equilíbrio, são quantificáveis e possuem uma razão de distribuição (D) que relaciona as concentrações do soluto nas duas fases. Se (D) for dado pela razão de distribuição da concentração do íon metálico na fase orgânica, dividida pela concentração na fase aquosa, espera-se que D_{Dy} (para o disprósio) seja maior que D_{Tb} . Isso quer dizer que, o íon disprósio, com a mesma carga e menor raio que o térbio, possui uma razão carga-raio maior, que interage mais fortemente com a função ácida do extratante, este que doa prótons ao meio aquoso, para formar o composto organometálico na fase orgânica.

Sob as mesmas condições, o fator de separação (β), pode ser descrito como a razão das razões de distribuição (D) de dois solutos M_1 e M_2 . Assim, quanto maior o valor de β , mais separáveis são os solutos, e quando $\beta=1$, significa que as razões de distribuição são iguais e são inseparáveis sob tais condições [Zhang et al, 2016]. A razão de distribuição é a proporção de soluto que migrou para fase orgânica dividido pelo que ficou na fase aquosa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O meio sulfato se mostrou ineficiente em solubilizar a quantidade de REO desejada. O meio nitrato se mostrou menos ou igualmente eficiente que o meio cloreto nos ensaios, dessa forma o meio cloreto foi escolhido em detrimento dos outros dois. Os extratantes ácido versático, Cyanex 272,301 e 302 foram prontamente descartados por não apresentarem bons resultados de extração em nenhum dos ensaios. Vale ressaltar que, diferentemente de todos os outros extratantes, houve dificuldades de se trabalhar com o D2EHPA em pHs acima de 1,5 pois o mesmo emulsionou, causando dificuldades na separação das fases.

Os resultados de %Extração de Dy e dos valores de $\beta_{Dy/Tb}$ são apresentados na forma de superfícies de resposta, para cada extratante. Assim, podemos avaliar as regiões das superfícies que concentram tanto um alto valor de $\beta_{Dy/Tb}$ quanto um bom valor de extração, indo mais adiante, as taxas de crescimento das curvas de cada variável na superfície podem dar a informação de qual variável contribuiu mais para uma determinada resposta (Figura 1 a 6).

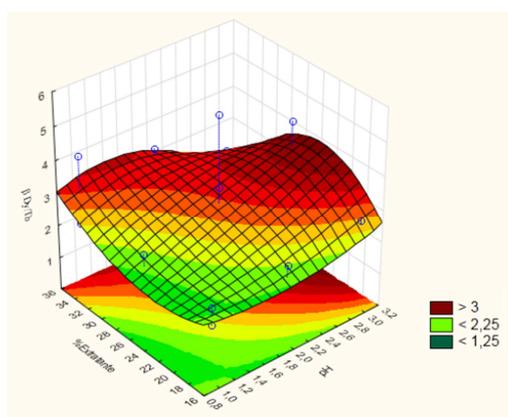


Figura 1. Superfície de resposta de $\beta_{Dy/Tb}$ para o Cyanex 572.

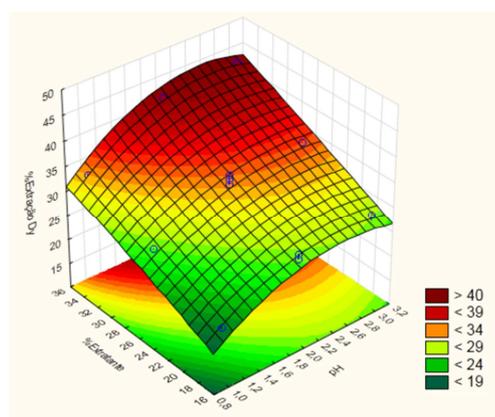


Figura 2. Superfície de resposta de % E_{Dy} para o Cyanex 572.

A Figura 1 mostra que valores de $\beta_{Dy/Tb}$ de quase 4 podem ser alcançados pelo Cyanex 572, numa concentração intermediária de extratante e altos valores de pH; enquanto a Figura 2 mostra que

percentuais de extração de quase 45% podem ser alcançados na concentração alta do extratante e elevado pH.

Nota-se também que os valores de $\beta_{Dy/Tb}$ não são claramente mais influenciados por uma variável ou outra. Contudo, na região mais escura da superfície, a concentração do extratante se mostra mais sensível do que o pH. Já para $\%E_{Dy}$, a concentração do extratante e o aumento de pH refletem efeitos positivos, porém com prevalência para variações da concentração do Cyanex 572.

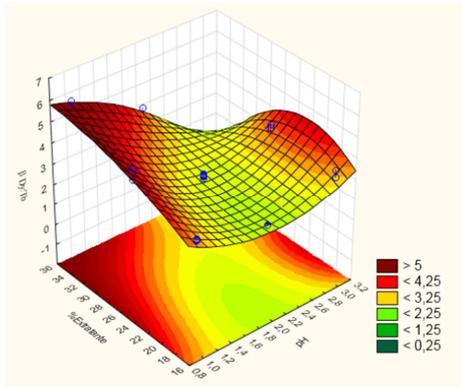


Figura 3. Superfície de resposta de $\beta_{Dy/Tb}$ para o P507.

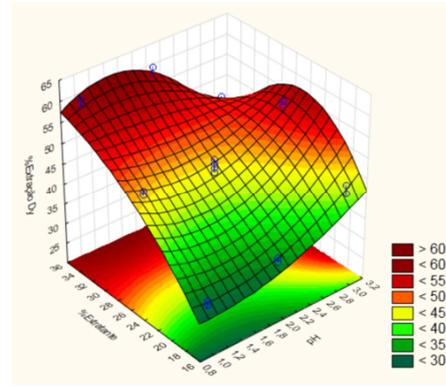


Figura 4. Superfície de resposta de $\%E_{Dy}$ para o P507.

A Figura 3 mostra que os valores mais altos de $\beta_{Dy/Tb}$ para o P507 são nos pHs mais baixos com concentrações intermediárias ou altas do extratante. A Figura 4 mostra que os maiores percentuais de extração se encontram em valores intermediários e altos nos pHs mais baixos.

A Figura 3 também mostra que o aumento do pH tem uma tendência a diminuir o fator de separação, embora haja uma "ilha" em que há valores de pH altos em que há uma separação boa. O aumento na concentração do extratante em pHs baixos exerce um efeito positivo nos valores de $\beta_{Dy/Tb}$, embora quando se atingiu valores intermediários ele tenda a estagnar e crescendo pouco a partir dessa faixa. A Figura 4 indica, genericamente, que a extração é mais sensível à concentração do extratante do que o pH e que quando ambos estão em valores mais altos, há uma tendência para uma diminuição da de $\%E_{Dy}$.

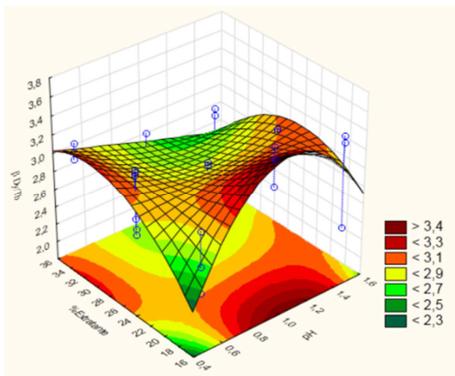


Figura 5. Superfície de resposta de $\beta_{Dy/Tb}$ para o D2EHPA.

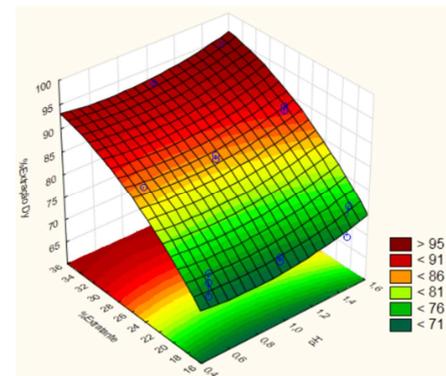


Figura 6. Superfície de resposta de $\%E_{Dy}$ para o D2EHPA.

A Figura 5 mostra que os valores mais altos de β_{Dy} para o D2EHPA separados em duas "ilhas", e que a maior delas concentra as melhores respostas, com pHs intermediários e valores baixos de concentração de extratante. A Figura 6 apresenta uma correlação quase linear entre concentração de extratante com altos valores de extração, onde o aumento do primeiro acarreta o aumento do segundo.

A Figura 5 mostra que na região que concentra os $\beta_{Dy/Tb}$ mais altos é muito sensível pH, que possui grandes taxas de crescimento e decrescimento na região, onde há uma sensibilidade à concentração do extratante, ainda que menor.

Comparando, agora, os desempenhos de cada extratante, podemos eliminar o Cyanex 572 por apresentar valores de $\beta_{Dy/Tb}$ e $\%E_{Dy}$ inferiores ao do P507, sendo o segundo, portanto invariavelmente melhor.

O D2EHPA possui os valores mais baixos de $\beta_{Dy/Tb}$ enquanto possui os mais altos de extração de Dy; não somente, os valores onde estão as melhores respostas de uma das variáveis, se encontram as piores da outra, onde vale ressaltar que, mesmo os valores mais baixos de extração do D2EHPA são mais altos que os valores mais altos dos outros dois.

O P507 tem os valores mais altos de $\beta_{Dy/Tb}$ e que são coincidentes com as melhores respostas para o $\%E_{Dy}$. Dessa forma, ele se mostra o mais sensível dos extratantes analisados, e com considerável potencial de extração que, embora inferior ao D2EHPA, é o suficiente para que se consiga bons valores em extrações sucessivas.

Dessa forma, o P507 foi escolhido em detrimento dos outros dois, na condição de pH 1, onde há uma maior sensibilidade ao $\beta_{Dy/Tb}$; e em concentração de extratante de intermediária de 26% que embora não seja a que esta que apresente os maiores valores de $\beta_{Dy/Tb}$ ou de $\%E_{Dy}$, mudá-la para o valor alto de 35% importaria numa ínfima melhora na resposta de ambos, que não compensaria o brusco aumento de concentração do P507.

5 CONCLUSÕES

O estudo foi bem-sucedido em mostrar a sensibilidade de cada extratante frente à separação de disprósio do térbio, bem como testar a capacidade de extração de cada um. Não foi percebido uma tendência geral entre o valor de pH e a sua influência em $\beta_{Dy/Tb}$, visto que em diferentes extratantes ele se comportou de maneira diferente. Porém, viu-se uma correlação genérica entre o aumento do pH e concentração do extratante, independentes entre si, com o aumento no $\%E_{Dy}$, que está de acordo com a teoria. Entre todas as condições de extração estudadas foi definida uma delas como a mais adequada para separar Dy/Tb.

6 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao meu orientador Ysrael Marrero Vera e a bolsista de mestrado Izabel Nunes Ivancko.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUPTA, C.K; KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.

LIMA, P.C.R. Terras-Raras: Elementos Estratégicos Para O Brasil. 02/2012, p. 1-55. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/a-camara/estruturaadm/altosestudos/pdf/EstudoMineraisEstratgicoseTerrasRaras.pdf>>, Acessado em 21/06/2018.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. Separation Hidrometallurgy of Rare Earth Elements. 1. ed. Canadá: Springer International Publishing, 2016. P. 55-57, 63-64.