

EXTRAÇÃO DE ÉRBIO PELO SOLVENTE IONQUEST 801

André Luiz Ferreira Terrazas

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Ivan Ondino Carvalho Masson

Orientador, Engenheiro Químico, MSc.

RESUMO

Nos últimos anos, tem sido crescente a demanda pelos metais de terras raras. Isso ocorre devido a crescente utilização dos metais de terras raras em produtos de alta tecnologia.

A presença de elementos de terras raras na forma metálica ou em forma de óxidos, em produtos de alta tecnologia, fornece propriedades físicas e químicas especiais. A extração por solventes, é a técnica atualmente empregada para a separação e purificação dos elementos terras raras. Utiliza-se neste trabalho, um extratante organofosforado, o solvente ácido 2-

etil hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil, de nome comercial Ionquest 801. Como variáveis de processo, foram analisados a acidez, a percentagem de extração, a concentração do extratante e o efeito do íon nitrato na extração.

Os resultados obtidos demonstraram que a extração do érbio é função das concentrações do solvente e da acidez de equilíbrio da fase aquosa. Também, observou-se que a presença do ânion nitrato, ameniza a intensidade do efeito negativo que o aumento da acidez da fase aquosa, exerce sobre a extração do érbio.

1-INTRODUÇÃO

As terras raras são utilizadas em diversos campos industriais. Na metalurgia, a adição de terras raras aumenta a resistência do aço e sua estabilidade térmica. Na indústria de cerâmica e vidro, os metais de terras raras conferem

resistência térmica e mecânica(ref. 1) São usados como aditivos para vidros, em magnetos permanentes, tubos televisão, tubos de raios-x, lâmpadas fluorescentes, equipamentos eletrônicos e de computação. Para todas essas aplicações, dois tipos de elementos de terras raras são requeridas:

1-“Mischmetall”- Uma mistura de óxidos de terras raras.

2-“Alta Pureza” – Compostos contendo não menos que 90% de elementos individuais de terras raras.

Nesta década, o consumo de terras raras vem aumentando consideravelmente. O descobrimento de novas aplicações para os metais de terras raras, vêm contribuindo muito com esse aumento da demanda por terras raras. Essencialmente, há quatro áreas onde os elementos de terras raras estão presentes:

- Metalurgia
- Catalisadores
- Cerâmicas Vidros
- Vidros
- Outros usos

1.1 Metalurgia:

ex: Usado no aço HSLA para aumentar a resistência e dar uniformidade as forças de direção longitudinal e transversal.

1.2 Catalisadores

ex: Catalisadores de Craqueamento de Petróleo e catalisadores de emissão por exaustor.

1.3 Cerâmicas

Capacitores de cerâmica. A adição de metais de terras raras altera a temperatura de compensação, a propriedade dielétrica e a permeabilidade elétrica do capacitor.

1.4 Vidros

Polimento de vidros. O óxido de cério é um polidor efetivo, devido a sua propriedade de abrasivo mecânico e de dissolução química.

1.5 Vidros coloridos:

Óxido de neodímeo dá uma coloração rosa com reflexos de violeta e são usados em vidros para esculturas artísticas e filtros especiais, os quais são produzidos com 1-5% de óxidos de terras raras.

1.6 Outros usos

ex: Controle de radiação: Uma das propriedades de metais de terras raras é a de absorver luz ultravioleta. Os óxidos de terras raras são usados ,devido a essa propriedade, em tubos de TV, lâmpadas fuorescentes, peças de microondas, instrumentos espaciais, e em equipamentos de energia nuclear.

Fluorescência: Vidros fuorescentes são usados em lasers de alto poder quando dopado com óxido de neodímeo (99,9%). A fluorescência é causada pela excitação dos átomos com a absorção de luz.

Fósforos: Fósforos em tubo de raio catodo, imagens de raio-x, lâmpadas fuorescentes e lasers, são um importante uso dos elementos de terras raras. Os elementos de terras raras, causam uma emissão precisa de um determinado comprimento de onda. Quando excitado, Ce fornece luz ultravioleta, Dy fornece luz amarela, Tm azul, Eu vermelho, Sm laranja, Tb verde e Nd luz infravermelha. Em TV colorida e monitores coloridos, três diferentes cores de fósforos são usados: vermelho, verde e azul primário. A aplicação mais importante está relacionado ao fósforo vermelho, onde podemos utilizar Eu-ativado com o Y-oxisulfito ou Eu-ativado com Y-fosfovanadato, os quais são responsáveis pelo brilho.

Em relação ao érbio, que é o elemento de terras raras a ser pesquisado, podemos destacar algumas aplicações: coloração em vidros ópticos e como revestimento em cerâmica, pois seus óxidos possuem coloração vermelha, são utilizados também em laser e equipamentos de telecomunicações, pois aumentam a capacidade da potência e transmissão de sinal (ref.3).

O érbio ocorre na natureza sob a forma de diversos minerais como a euxenita, a monazita, a xenotima (5,9% Er_2O_3) e a gadolinita (4% Er_2O_3).

Existe uma grande demanda por metais de terras raras, tendo em vista a sua crescente utilização em produtos de alta tecnologia e pelas pesquisas que estão sendo desenvolvidas, buscando novas aplicações para esses metais puros e óxidos de terras raras. Para suprir essa demanda, vem sendo desenvolvido estudos voltados para a tecnologia de separação desses elementos de terras, sendo a extração por solventes a técnica utilizada industrialmente.

A extração por solvente é uma técnica de separação de um ou vários componentes de uma mistura homogênea, por um segundo solvente, imiscível com o primeiro, havendo partição do soluto entre as duas fases (ref.6). Torna-se necessário então, descobrir em que condições o solvente estudado terá a maior eficiência de extração, frente a vários fatores químicos (acidez, concentração do extratante e concentração de Nitrato).

A química das terras-raras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as terras raras são altamente eletropositivas e seus compostos são essencialmente iônicos. Os elementos de terras-raras apresentam o fenômeno "contração lantanídica", a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. A causa do aparecimento da contração lantanídica é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Os íons de metais de terras raras se apresentam bastante coloridos, devido as transições f-f de seus orbitais mais externos (ref.2).

O estado trivalente é característico para todas as terras raras. Elas formam óxidos do tipo R_2O_3 , parecidos com os óxidos dos elementos alcalino-terrosos como CaO e BaO , absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Os

hidróxidos $R(OH)_3$, são compostos definidos, com estrutura hexagonal, e não apenas óxidos hidrosos. A basicidade dos hidróxidos decresce com o aumento do número atômico, o que é esperado pela diminuição do raio iônico (ref.1).

Os fosfatos são sais pouco solúveis em ácidos diluídos

Os carbonatos das terras raras são sais pouco solúveis em água e têm papel importante na tecnologia das terras-raras. Dos carbonatos, um grande número é de carbonatos básicos. Os carbonatos normais são melhor obtidos pela hidrólise dos cloracetatos: $2R(C_2Cl_3O_2)_3 + (x + 3)H_2O$

$R_2(CO_3)_3 + H_2O + 3CO_2 + 6CHCl_3$. Os carbonatos cristalizam com água, por exemplo $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$.

Nas terras-raras, são os elétrons 4f que dão aos elementos sua característica particular, e então distinguem uma terra rara de outra. Para exemplificar, em temperaturas baixas, o Gd metálico é atraído por um ímã, porque é ferro magnético, mas as outras terras-raras não. Também em baixas temperaturas, o La é a única terra-rara que perde a resistência ao fluxo elétrico, a $-267^\circ C$ ela se torna um supercondutor, mas as outras terras-raras não.

O estado de oxidação normalmente apresentado pelas terras raras é tripositivo. Neste estado três elétrons são removidos do átomo neutro, deixando a configuração $4f^n$ ($n=0$ a 14).

O desenvolvimento de métodos hidrometalúrgicos viáveis como alternativa aos processos pirometalúrgicos, vem sendo bastante pesquisados. O emprego da extração, por solventes teve início com o processamento de combustível nuclear, o qual obteve um grande sucesso.

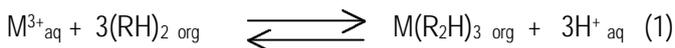
A utilização da extração por solventes, envolve o uso de reagentes orgânicos(extratantes), que devem possuir algumas características químicas essenciais, tais como:

- . baixo custo
- . alta solubilidade no diluente orgânico e baixa solubilidade na fase aquosa.

- . fácil formação do complexo com o metal de interesse e alta solubilidade do complexo formado na fase orgânica.
- . seletividade de formação do complexo metálico em soluções impuras.
- . fácil reextração do metal para a fase aquosa e fácil regeneração do extratante para sua reutilização no processo.

O extratante utilizado no presente laboratório, possui o nome comercial de Ionquest 801(ref.4), com a fórmula ácido 2-etilhexilfosfônico mono 2 etil hexil éster, $(R(RO)PO.OH$, onde $R= C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$). O Ionquest 801, utiliza o mecanismo de troca de cátions. O mecanismo de extração, envolve a desprotonação do ácido fosfônico e a troca do H^+ do extractante, por um cátion(terras raras) presente na fase aquosa. O cátion é extraído pelo solvente, formando um complexo com o extratante, solúvel no meio orgânico diluente(Ionquest em isoparafina 17/21). Depois de extrair o cátion, deve-se proceder uma reextração do érbio, levando-o para a fase aquosa e procedendo com o devido método de precipitação, para obter o óxido de terras-raras puro.

A reação de extração, para um extratante do tipo catiônico (ionquest 801), se processa da seguinte forma(ref.5):



onde:

- . M^{3+} é o íon Er^{3+} na fase aquosa.
- . $(RH)_2$ é o ionquest dimerizado.
- . $M(R_2H)_3$ é o complexo ionquest- Er^{3+} solúvel na fase orgânica.
- . H^+ é o hidrogênio ácido, liberado na extração.

Tendo em vista o equilíbrio na reação acima, o coeficiente de distribuição D pode ser calculado da seguinte forma:

$$D = \frac{[(RH)_2] \times K_e}{[H^+]^3} \quad \text{ou} \quad D = \frac{[M(R_2H)_3]_{org}}{M^{3+}_{aq}} \quad (2) \quad \text{onde:}$$

K_e é a constante de equilíbrio para a reação 1

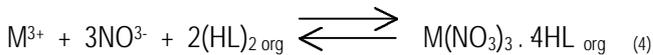
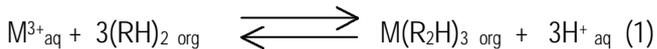
Utilizando o logaritmo decimal para a primeira equação de distribuição, temos:

$$\text{Log}D = 3\text{log}(RH)_2 - 3\text{log}H^+ + \text{log} K_e \quad (3)$$

Portanto, observa-se que a constante de distribuição, está relacionada com a concentração de H^+ e a concentração do extratante na fase orgânica.

Para uma extração em um meio reacional contendo nitrato, além da equação 1, ocorre também a reação 4, com participação do íon nitrato no organocomplexo extraído. (ref. 5)

Reação de extração com nitrato:



2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo definir em que condições químicas (acidez, concentração do ionquest, e efeito do nitrato), o extratante ionquest 801 irá obter um maior rendimento em relação a sua força de extração.

3. METODOLOGIA

O solvente utilizado para a pesquisa foi o extratante ionquest 801 (ácido 2 etil-hexil fosfônico mono 2 etil-hexil éster), diluído em isoparafina 17/21. Para a alimentação aquosa, foi usado a solução sintética de Er^{3+} em meio clorídrico, obtido a partir da solubilização do óxido de érbio (99,9%), com ácido clorídrico. A concentração de érbio na alimentação foi de 0,043M, com uma concentração total de cloreto de 1,4M. A força iônica para as séries de experimento permaneceu constante. O ionquest 801 foi diluído em isoparafina 17/21, em concentrações de 1,0; 0,5; e 0,2 mol/L.

A concentração de érbio nas fases aquosas de alimentação, foi determinado por análise titulométrica, sendo usado o agente complexante EDTA, com indicador mixto. A concentração de érbio da fase orgânica foi procedida de forma idêntica, após a reextração do érbio com HCl 6M.

A acidez foi determinada pela análise titulométrica com NaOH, sendo usado xilenol orange como indicador.

A análise da concentração de cloreto, foi realizada com $AgNO_3$ e usado como indicador o dicromato de potássio.

Os testes de extração foram realizados em funis de separação, a temperatura ambiente, com um agitador, que permite o controle de frequência de oscilação, o qual permanece constante. O tempo de contato dos testes, foram mantidos constantes (10 minutos), e após agitação, deixou-se em repouso durante 10 minutos, para perfeita separação de fases

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o efeito da acidez da fase aquosa sobre a percentagem de extração do érbio

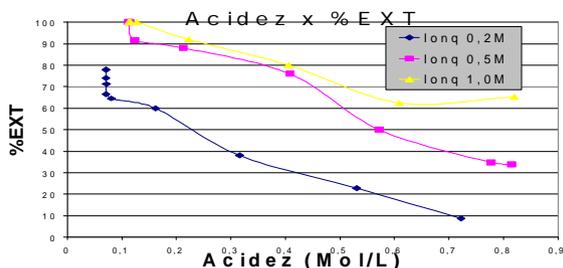


Figura 1: Variação da eficiência de extração, em função do efeito da acidez de equilíbrio da fase aquosa. Concentração de cloreto total igual a 1,4M. Força iônica 1,5.

Observa-se que a extração é função da concentração do extratante e da acidez de equilíbrio da fase aquosa, obedecendo a equação 3, da introdução teórica. A figura 2 mostra o efeito da acidez da fase aquosa sobre o coeficiente de distribuição.

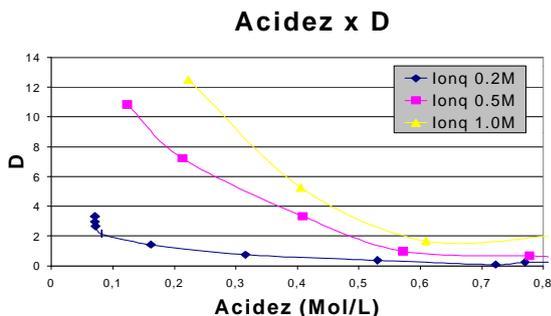


Figura 2: Efeito da acidez da fase aquosa de equilíbrio sobre a variação do coeficiente de distribuição (D). Concentração de cloreto total 1,4M. Força iônica 1,5.

O valor do coeficiente de distribuição é diretamente proporcional a concentração do extratante e inversamente á acidez da fase aquosa.

A figura 3 mostra que a extração de érbio é afetada em menor intensidade pela acidez da fase aquosa, quando o ânion nitrato está presente no sistema.

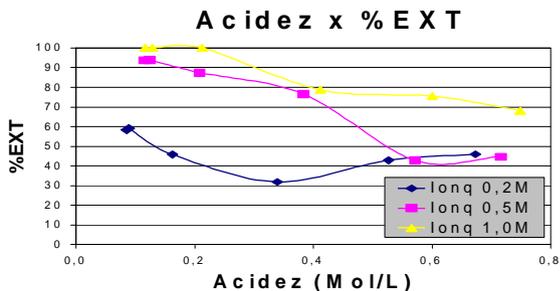


Figura 3: Efeito da acidez da fase aquosa de equilíbrio, sobre a percentagem de extração do érbio. Concentração de ion nitrato igual a 0,5M. Concentração de cloreto total 0,9M. Força iônica 1,5.

O íon nitrato aumenta a eficiência de extração, em acidez mais elevadas. A figura 4, indica que valores mais elevados do coeficiente de extração, podem ser obtidos numa faixa maior de acidez, quando o ânion nitrato está presente.

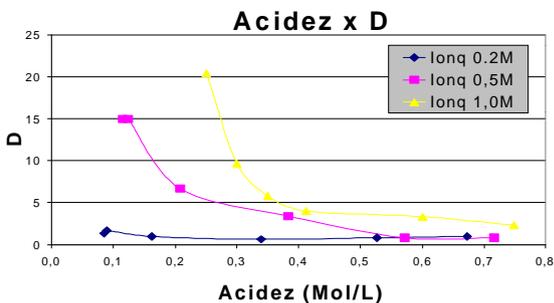


Figura 4: Efeito de acidez da fase aquosa de equilíbrio, sobre a variação do coeficiente de distribuição (D). Concentração de cloreto total igual a 0,9M, concentração de nitrato igual a 0,5M e força iônica 1,5.

5-CONCLUSÃO

- O solvente composto pelo extratante lonquest 801 em isoparafina, mostrou-se eficiente para a extração do érbio em meio cloreto.
- O solvente apresenta-se mais efetivo em operações realizadas em fase aquosa, com baixa acidez (na faixa de 0,15 a 0,30M).
- A presença do íon nitrato não altera significativamente a extração, permitindo contudo, que o efeito negativo do aumento da acidez da fase aquosa seja amenizado.

6-BIBLIOGRAFIA

1. Abrão, A. Química e tecnologia das terras raras. Série Tecnologia Mineral núm. 66, CETEM-CNPQ, Rio de Janeiro, 1994.
2. Moeller T. The chemistry of the lanthanides, Pergamon Press, 1975.
3. Kaplan, S. Rare Earths: Worldwide Markets, Applications, Technologies. Business Communications Company, Norwalk, USA, 1989.
4. Technical Bulletin, lonquest 801 metal extractant, Albright & Wilson Américas
5. Terry, G. Lens and Morton Smutz, The extraction of neodymium and samarium by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from aqueous chloride, perchlorate and nitrate systems, J.inorg.nucl. Chem., Vol 30, pp621 to 637, Pergamon Press Ltd., 1968.
6. Hanson, C. , The tecnologia of solvent extraction in metallurgical processes, International Solvent Extraction Conference, Hague, 1971.