

Separação de gadolínio e európio em meio clorídrico pela técnica de extração por solventes**Separation of gadolinium and europium in chloridic medium by solvent extraction technique**

DOI:10.34117/bjdv6n6-465

Recebimento dos originais: 19/05/2020

Aceitação para publicação: 19/06/2020

Frank da Silva Braga

Estudante de Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituição: Escola de Química – UFRJ
Endereço: Av. Brigadeiro Trompovski, S/N – Escola de Engenharia/Bloco E - Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ, Brasil
E-mail: franksbraga@gmail.com

Ysrael Marrero Vera

Doutor em Ciência dos Materiais e Metalurgia pela Pontifícia Universidade Católica de Janeiro
Instituição: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC
Endereço: Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ, Brasil
E-mail: yvera@cetem.gov.br

RESUMO

A obtenção dos elementos terras-raras (ETRs) constitui uma tarefa complicada de se realizar devido principalmente à dificuldade em separar e purificar os elementos. A extração por solventes é a técnica de separação mais usada para separar os ETRs e os extratantes ácidos organofosforados os mais empregados. A baixa seletividade desta técnica leva à necessidade do uso de um elevado número de células de extração. Com o intuito de aumentar a seletividade e a separação e evitar a prática da saponificação do extratante, vem sendo estudado o uso de agentes complexantes, como por exemplo, os ácidos orgânicos fracos de baixo peso molecular e biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar a separação dos elementos terras-raras Gd e Eu empregando a técnica de extração por solventes a partir de uma solução clorídrica e utilizando o extratante organofosforado éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507). Foram realizados ensaios utilizando o P507 sem saponificar; com o extratante saponificado; e adicionando ácido láctico à fase aquosa antes da extração. Foi usada a ferramenta estatística do Planejamento Fatorial Experimental para estudar o efeito sobre a extração e separação dos ETRs das variáveis: concentração de extratante, pH inicial da alimentação, grau de saponificação e concentração de ácido láctico. A partir dos ensaios notamos que foram obtidas as maiores extrações de Gd quando foi adicionado o ácido láctico à solução de alimentação. Também constatamos que a saponificação do extratante e a adição do ácido láctico melhoraram a separação Gd/Eu em comparação com a extração sem o extratante saponificado e sem a adição do complexante.

Palavras-chave: elementos terras-raras; extração por solvente; éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico; európio; saponificação, ácido láctico.

ABSTRACT

Obtaining rare earth elements (REE) is a complicated task, due mainly to the separation and purification difficulty of the elements. Solvent extraction is the most widely used separation technique for separating REE, the most commonly extractants used are organophosphonic acids. The low selectivity of this technique leads to the need of a high number of extraction cells. In order to increase the selectivity and the separation and to avoid the practice of saponification of the extractant, the use of complexing agents has been studied, such as low molecular weight and biodegradable weak organic acids. The objective of this work was to study the separation of the rare earth elements Gd and Eu using the solvent extraction technique from a hydrochloric solution and using the organophosphonic extractant 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (P507). Assays were performed using P507 without saponification; with saponified extractant; and adding lactic acid to the aqueous phase prior to extraction. The statistical tool of Experimental Factorial Planning was used to study the effect on the extraction and separation of the ETRs from the variables: extractant concentration, initial feed pH, saponification degree and lactic acid concentration. From the tests we noticed that the largest extractions of Gd were obtained when the lactic acid was added to the feed solution. We also found that saponification of the extractant and the addition of lactic acid improved the Gd/Eu separation compared to the extraction without the saponified extractant and without the addition of the complexant.

Keywords: rare earth elements, solvent extraction, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, europium, saponification, lactic acid.

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETRs) constituem o grupo dos lantanídeos (de número atômico entre 51 e 71) além dos elementos Sc e Y, e encontram-se amplamente distribuídos pela crosta terrestre (Gupta et al., 2004). Estes elementos têm grande importância econômica devido ao elevado número de aplicações na indústria de alta tecnologia (Lapido-Loureiro, F. E. 2011). Mas para obter óxidos desses elementos é preciso estudar o melhor meio de realizar sua separação.

A extração por solvente (SX) (extração líquido - líquido usando extratantes líquidos orgânicos) é atualmente uma das principais técnicas de separação, purificação e concentração de metais em escala industrial, incluindo os ETRs. Por conta da similaridade entre as propriedades química destes elementos, a separação e purificação de uma mistura é uma tarefa complicada. São bem conhecidas algumas rotas de separação dos ETRs a partir desta técnica (Morais e Ciminelli 2004). No entanto, novas pesquisas são realizadas, visando encontrar outras rotas de separação por extração por solventes que sejam mais eficientes e com menos impacto ao meio ambiente.

A reação de extração de um metal por um extratante organofosforado é mostrada pela equação genérica 1:



Pretendendo aumentar a seletividade da separação destes elementos modificações nos processos de purificação por SX têm sido estudadas. Entre as modificações estão a saponificação do extratante, como por exemplo, P-507, com bases comerciais como soda cáustica, hidróxido de amônio, carbonato de amônio e compostos básicos alternativos como solução de $Mg(HCO_3)_2$ produzido a partir da dolomita e do cloreto de magnésio (Lee et al., 2005; Feng et al., 2012).

A saponificação do extratante ácido orgânico faz com que a acidez do licor aquoso exausto (refinado) diminua menos drasticamente durante a extração dos metais da fase aquosa o que, não só aumenta a extração total dos metais, como também incrementa a seletividade da extração. Todavia, o emprego de extratantes saponificados origina um efluente aquoso com elevado teor de amônio, sódio, cálcio ou magnésio (dependendo do agente utilizado para a saponificação) se tornando necessário o tratamento destes efluentes antes da disposição no meio ambiente (Ruiz et al., 2003). Como alternativa ao processo de saponificação o condicionamento da alimentação com complexantes é considerado uma alternativa promissora à saponificação por ser ambientalmente mais amigável e tem comprovado que, como a saponificação, o uso de complexantes melhora a separação dos ETRs (Sun et al., 2006). A melhora da separação quando são usados complexantes como o ácido láctico se deve ao efeito tampão exercido pelo ácido em fase aquosa o que evita a diminuição do pH em fase aquosa o que favorece a extração dos ETRs (Yin et al., 2010).

O objetivo do estudo foi avaliar a eficiência da separação do európio do gadolínio a partir da técnica de extração por solventes quando são realizadas duas modificações no sistema de extração. A primeira modificação é a saponificação do extratante ácido organofosforados P507 e a segunda o condicionamento da alimentação com ácido láctico. As duas modificações foram comparadas com o processo de separação que não inclui saponificação do extratante nem o condicionamento da alimentação com ácido láctico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O Planejamento Fatorial Experimental aplicado foi o de três níveis e duas variáveis sendo o total de experimentos igual a 9 (3^2) e mais 3 experimentos no ponto central somando um total de 12 ensaios de extração.

Nos ensaios sem modificação as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração do extratante e o pH da alimentação. O extratante orgânico utilizado foi o ácido o ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil éster (P-507) e as concentrações 0,285 mol L⁻¹, 0,4275 mol L⁻¹ e 0,57 mol L⁻¹ e diluído com isoparafina. Os valores dos pHs avaliados foram: 2,5; 3,0 e 3,5. Nos ensaios de extração com o extratante saponificado, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram o grau de saponificação do extratante e o pH da alimentação. Os valores dos graus de saponificação do extratante avaliados foram 10%, 20% e 30% (com extratante 0,4275 mol L⁻¹).

Nos ensaios de extração com adição de ácido láctico, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração de ácido láctico e o pH da alimentação. Os valores dos graus de saponificação do extratante avaliados foram 10%, 20% e 30% (com extratante 0,4275 mol L⁻¹). As concentrações do ácido láctico investigadas foram 0,10, 0,15 e 0,20 mol L⁻¹ (com extratante 0,4275 mol L⁻¹). As variáveis resposta consideradas foram a extração de gadolínio e o fator de separação Gd/Eu.

Para os testes de extração foi usada solução sintética contendo Gd e Eu com concentrações simulando as concentrações destes elementos em um licor real proveniente da lixiviação de monazita. O licor de ETRs foi preparado a partir da digestão dos óxidos destes elementos com HCl concentrado. A concentração de cada ETR no licor de alimentação expressa como óxido foi 18,12 g/L de Gd₂O₃ e 4,86 g/L de Eu₂O₃.

A saponificação dos extratantes foi realizada adicionando uma quantidade adequada de uma solução de NaOH 10 mol L⁻¹ para neutralizar a quantidade desejada do extratante.

Para realizar a extração, volumes iguais da fase aquosa e orgânica (0,020 L) foram colocados em um frasco com tampa e agitados durante 30 min. Após esse tempo, a mistura repousou para decantação.

A análise química do európio nas soluções antes e após a extração foi realizada por espectrometria UV-Vis sendo a absorvância lida em 394 nm. A concentração total dos ETRs foi determinada a partir da titulação complexométrica usando ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) como titulante e alaranjado de xilenol como indicador. A concentração do gadolínio foi determinada a partir da diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de európio. Os valores de pH dos refinados também foram medidos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos (na forma de diagrama de Pareto, com 90% de confiança) e as superfícies de resposta referentes à extração de Gd e o fator de separação do par Gd/Eu, nos testes de extração com P-507 sem saponificação e sem a adição de ácido láctico, em função da concentração de extratante e do pH da alimentação são mostradas nas Figuras 1, 2, 3 e 4.

Figura 1. Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de extratante e do pH de alimentação sobre a extração de Gd.

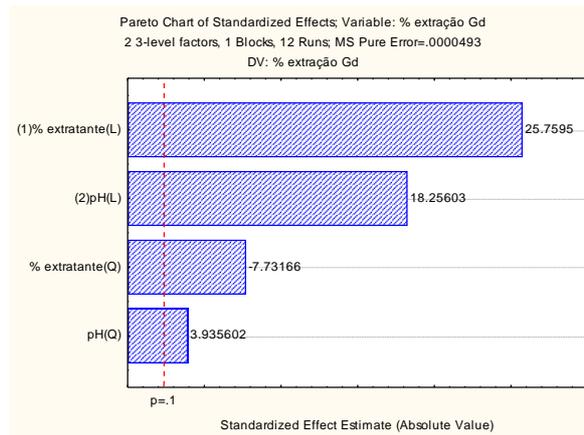


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de extratante e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

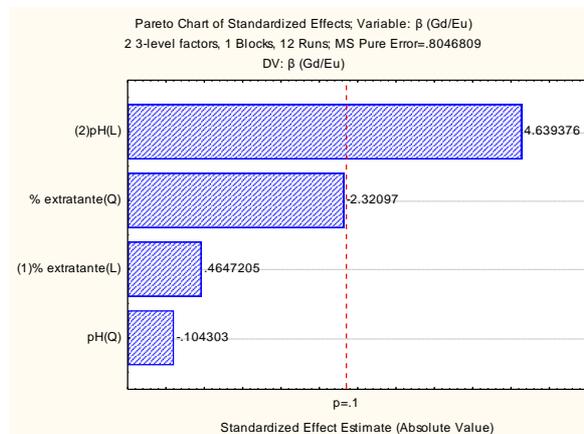


Figura 3. Superfície de resposta para a extração de Gd em função da concentração de extratante e do pH de alimentação.

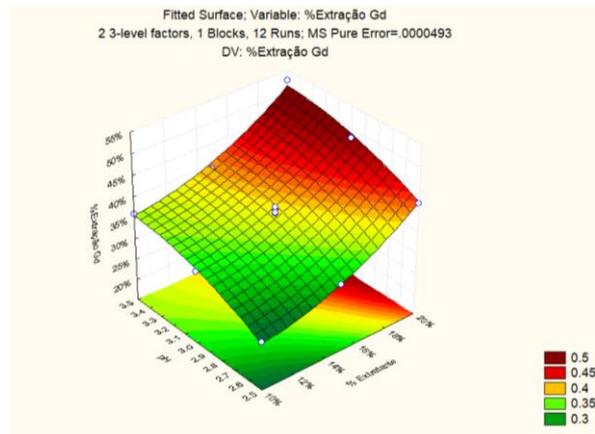
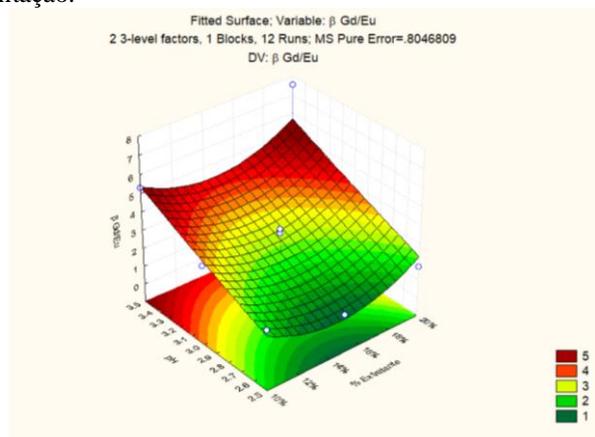


Figura 4. Superfície de resposta para o fator de separação (β) do par Gd/Eu em função da concentração de extratante e do pH de alimentação.



A partir da análise da Figura 1 pode-se afirmar que a concentração do extratante e o pH de alimentação tiveram os maiores efeitos sobre a extração do elemento mais pesado (Gd). A influência positiva do pH e da concentração sobre a extração do gadolínio é confirmada na curva da superfície de resposta porque esta mostra que as maiores extrações de gadolínio são obtidas com os maiores valores de pH e concentração de extratante (Figura 3). Em relação ao fator de separação, apenas o pH possui efeito estatisticamente significativo sendo este positivo (Figura 2). Este fato é confirmado na curva da superfície de resposta porque esta mostra que as maiores extrações de gadolínio são obtidas no maior valor de pH.

O aumento do pH e da concentração do extratante favoreceram a reação de extração, pois diminuindo a concentração de íons H^+ na fase aquosa e o aumentando a concentração do extratante, se desloca a reação no sentido da formação do complexo formado entre o elemento e o extratante (Equação 1). O aumento da concentração de P-507 não resultou em uma

seletividade alta, pois não ocorreu a extração preferencial, então apenas o pH teve um efeito significativo sobre a seletividade.

Os efeitos (na forma de gráfico de Pareto, com 90% de confiança) e as superfícies de resposta referentes à extração de Gd e o fator de separação do par Gd/Eu nos testes de extração com P-507 saponificado, em função do grau de saponificação e do pH da alimentação são mostradas nas Figura 5, 6, 7 e 8.

Figura 5. Diagrama de Pareto dos efeitos do grau de saponificação e do pH de alimentação sobre a extração de Gd.

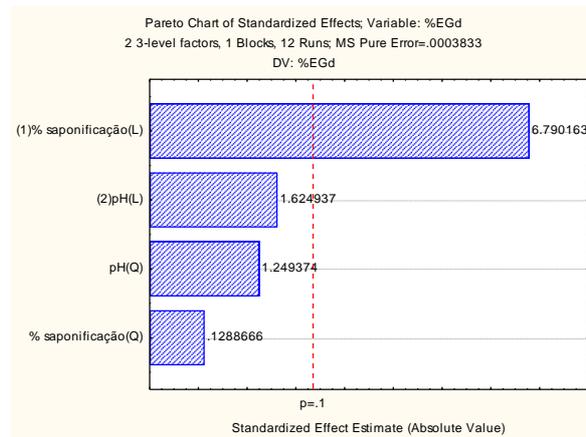


Figura 6. Diagrama de Pareto dos efeitos do grau de saponificação e do pH de alimentação sobre o fator de separação (β) do par Gd/Eu.

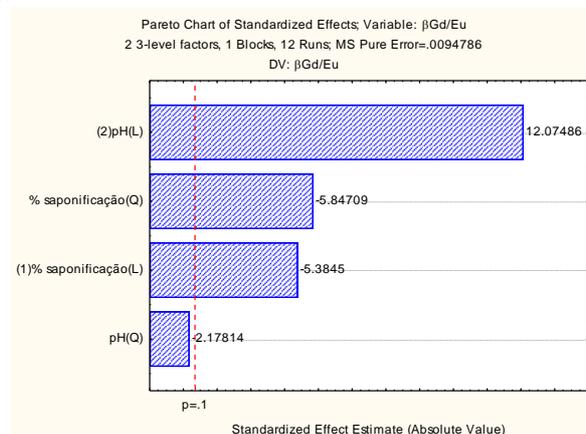


Figura 7. Superfície de resposta para a extração de Gd em função do grau de saponificação e do pH de alimentação.

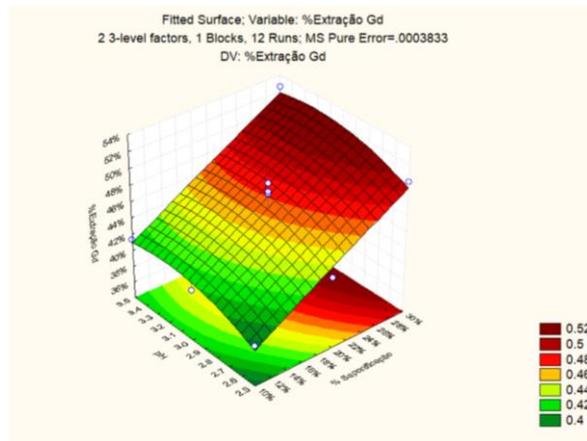
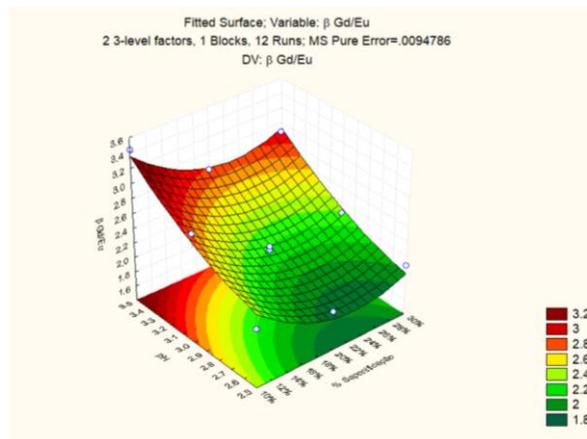


Figura 8. Superfície de resposta para o fator de separação (β) do par Gd/Eu em função do grau de saponificação e do pH de alimentação.



Por meio da análise da Figura 5, nota-se que a saponificação do extratante teve influência positiva mais forte sobre a extração de Gd do que o pH; o que é também observado na curva da superfície de resposta a qual mostra que, na saponificação mais alta (30%), os valores de extração são altos independentemente do valor de pH inicial da solução (Figura 7). No caso do fator de separação, a variável que teve maior influência foi o pH e esta influência positivamente. O grau de saponificação influenciou negativamente sobre a separação Gd/Eu (Figura 6). A curva da superfície de resposta confirma estes resultados uma vez que as melhores separações são obtidas no pH maior e o aumento do grau de saponificação provoca a diminuição da seletividade (Figura 8).

A neutralização parcial do extratante (que faz com que o pH diminua de forma menos enérgica) aliada ao aumento do pH inicial de trabalho, aumentaram a extração do elemento mais pesado.

Os efeitos (na forma de gráfico de Pareto, com 90% de confiança) e as superfícies de resposta referentes à extração de Gd e o fator de separação do par Gd/Eu nos testes de extração com P-507 com adição de ácido láctico à fase aquosa, em função da concentração de ácido láctico e do pH da alimentação são mostradas nas Figura 9, 10, 11 e 12.

Figura 9. Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação sobre a extração de Gd.

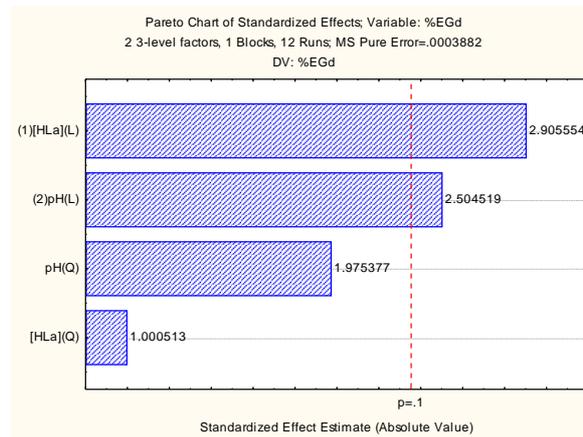


Figura 10. Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação sobre o fator de separação (β) do par Gd/Eu.

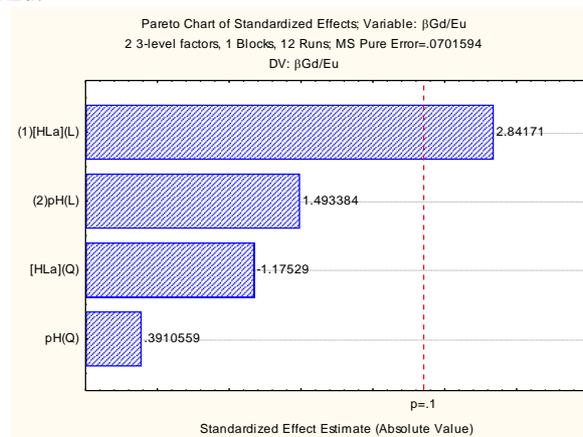


Figura 11. Superfície de resposta para a extração de Gd em função da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação.

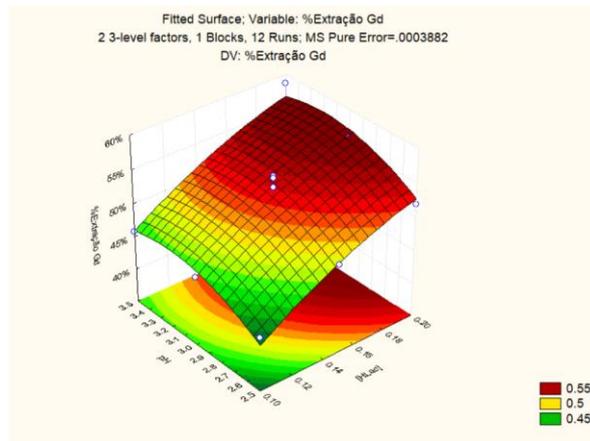
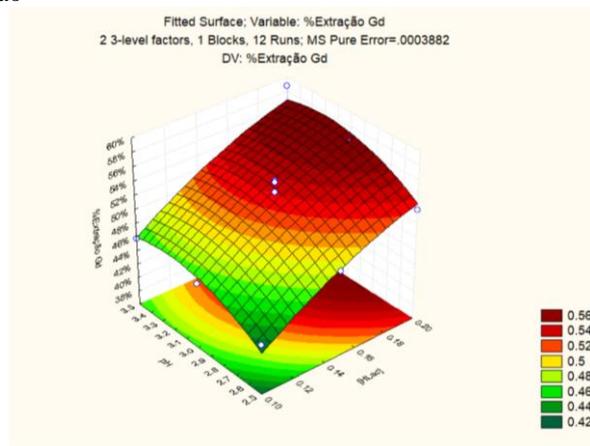


Figura 12. Superfície de resposta para o fator de separação (\square) do par Gd/Eu em função da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação



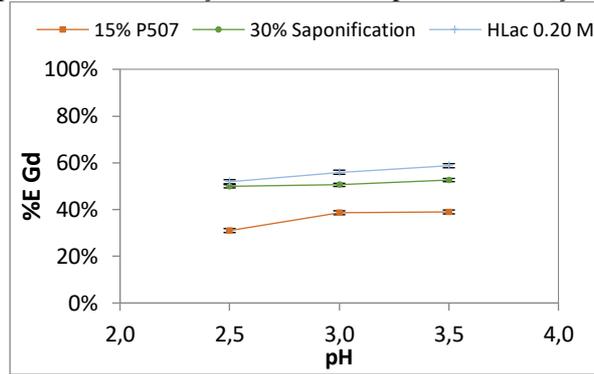
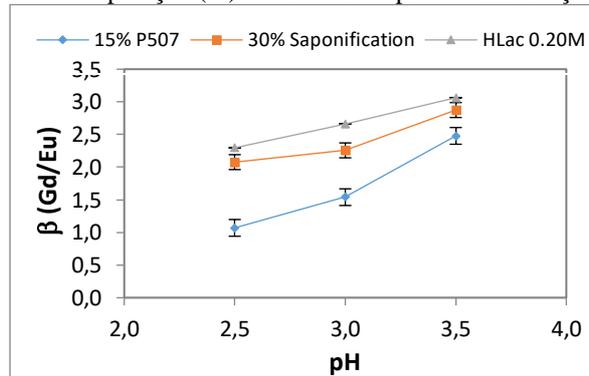
Por meio da análise da Figura 9, nota-se que a concentração de ácido láctico e o pH tiveram os maiores efeitos sobre a extração de Gd. Este fato também fica manifesto na curva da superfície de resposta a qual mostra que as maiores extrações são obtidas na maior concentração de ácido láctico ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e no maior pH (3,5) (Figura 11). A concentração do ácido láctico foi a variável que mais positivamente influenciou o fator de separação Gd/Eu (Figura 10) resultado este que fica em concordância com a superfície de resposta (Figura 12).

O ácido láctico no sistema de extração exerce um papel de tampão de pH durante a extração diminuindo a queda do pH e deslocando a reação (1) no sentido direto.

O teste de normalidade dos resíduos foi realizado e constatou-se que em todos os ensaios os resíduos tiveram distribuição normal.

Nas Figuras 13 e 14, temos a comparação entre os 3 testes na faixa de pH de trabalho. Nos testes a concentração do extratante P507 sempre foi a mesma $0,4275 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 13. Gráfico de percentual de extração de Gd versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

Figura 14. Gráfico de fator de separação (β) Gd/Eu versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

Percebe-se que tanto a saponificação (30% de saponificação) quanto a adição do ácido láctico (0,2 mol L⁻¹), conjuntamente com o aumento de pH, melhoraram a extração do elemento mais pesado (Gd) e também melhoram a separação do par Gd/Eu quando comparados com o teste do extratante sem saponificar e sem adicionar ácido láctico. Quando se adicionou o ácido láctico se obtiveram os melhores resultados contudo em alguns pontos os resultados são estatisticamente iguais aos obtidos nos ensaios onde se usou o extratante saponificado. Ou seja, as magnitudes dos efeitos obtidos com a saponificação e com a adição do ácido láctico são similares. O efeito tampão do ácido láctico na fase aquosa, que evita a diminuição drástica do pH durante a extração, e a neutralização parcial do extratante saponificado favoreceram a separação dos elementos de maneira similar nos níveis abordados.

4 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que tanto saponificar o extratante como adicionar ácido láctico à alimentação aquosa não só aumentam a extração de Gd como melhoram a separação do par Gd/Eu. A próxima etapa do estudo será a obtenção da isoterma de extração a partir da qual

serão determinados o número de estágios de extração e a razão A/O, parâmetros estes necessários para realizar a separação destes elementos em regime contínuo.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos técnicos do laboratório e ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

Feng Z, Huang X, Liu H, Wang M, Long Z, Yu Y, et al. Study on preparation and application of novel saponification agent for organic phase of rare earths extraction. *Journal of Rare Earths* 2012; 30(9); 903–908.

Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earth*, First Edition, CRC Press Taylor&Francis Group, 2004.

Lapido-Loureiro, F. E. Terras-Raras: Tipos de Depósitos, Recursos Identificados e Alvos Prospectivos no Brasil. In: *Seminário brasileiro de terras-raras, 1º, 2011, Rio de Janeiro. Bases para o desenvolvimento de Terras raras no Brasil*. Rio de Janeiro: Cetem - Centro de Tecnologia Mineral, 2011, 33.

Lee MS, Lee JY, Kimb JS, Lee GS. Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A. *Separation and Purification Technology* 2005; 46; 72–78.

Morais CA, Ciminelli VST. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 2004; 73; 237-244.

Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research* 2003; 37; 1371-1377.

Sharma JN, Sakhaikar PM, Iyer KS, Marwah UR. Potentiometric determination of D2EHPA and M2EHPA using mathematical software for end point determination. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 240(3); 959-961.

Sun X, Wang Y, Li D. Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent. *Journal of Alloys and Compounds* 2006; 408–412; 999–1002.

Yin, S.; Wu, W.; Zhang, B.; Zhang, F.; Luo, Y.; Li, S. e Bin, Study on separation technology of Pr and Nd in D2EHPA-HCl-LA coordination extraction system. *Journal of Rare Earths*, v. 28, p. 111, 2010.