



ESTUDO DA SEPARAÇÃO DO ÍTRIO EM MEIO CLORÍDRICO PELA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

SERUFF, L.A.¹, VERA, Y.M.²

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Competências Técnicas (COCPT), Divisão de Metalurgia Extrativa e Bioprocessos (DIMEB). e-mail: lseruff@cetem.gov.br

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Competências Técnicas (COCPT), Divisão de Metalurgia Extrativa e Bioprocessos (DIMEB). e-mail: yvera@cetem.gov.br

RESUMO

Há alguns anos, os elementos terras-raras (ETRs) vêm se destacando no cenário mundial como um dos insumos mais importantes e estratégicos para a indústria da alta tecnologia. Desde a crise do fornecimento de terras-raras chinesas ocorrida em 2011, existe a necessidade urgente de que outros países além da China sejam produtores destes elementos. O Brasil por possuir grandes reservas de terras-raras é um dos países com potencial para ser um importante produtor de terras raras. Neste trabalho, foi realizada a avaliação do processo de extração por solvente visando a purificação do elemento Ítrio. Nos testes experimentais, realizados em bateladas, foram analisadas as variáveis: natureza; concentração e nível de saponificação do extratante; tipo de diluente e pH da solução aquosa de alimentação, dependendo de cada caso. Os extratantes P507 e Cyanex 572 foram os que se mostraram mais promissores para esta finalidade por se obterem os melhores resultados de extração e seletividade e não ocasionarem problemas operacionais, como a formação de emulsão. O P507 apresentou os maiores valores de percentual de extração e o Cyanex 572 apresentou as maiores seletividades de extração.

PALAVRAS-CHAVE: Elementos terras-raras, Ítrio, extração por solvente, extratantes organofosforados, ácido versático.

ABSTRACT

For years, the rare earth elements (REE) have been highlighted on the world as one of the most important and strategic commodities for the high technology industry. Since the crisis of Chinese rare earths supply in 2011, there is an urgent need for countries other than China that are rare earth producers. Brazil, because it has large reserves of rare earths, is one of the countries with the potential to be a major producer of rare earths. In this work, the evaluation of the solvent extraction process was carried out aiming the purification of the element Yttrium. In the experimental tests, performed in batch, were analyzed the variables: nature; concentration and level of saponification of extractant; type of diluent and pH of the feed solution, depending on each case. The extracts P507 and Cyanex 572 were the most promising for this purpose because they obtained the best results of extraction and selectivity and did not provoke operational problems, such as emulsion formation. The higher extraction were obtained with P507 and the better selectivity with Cyanex 572.

KEYWORDS: Rare Earths, Yttrium, solvent extraction, organophosphorus, carboxylic acid.

1. INTRODUÇÃO

O Ítrio é um elemento químico classificado como elemento terra-rara (ETR), juntamente ao Escândio e aos elementos da série dos lantanídeos. Esses elementos são conhecidos por inúmeras aplicações, muitas delas voltadas para produtos de alta tecnologia, como displays; lasers; catalisadores; e processadores. (Gupta e Krishnamurthy, 2016). Os ETRs se destacam, sobretudo, como elementos fundamentais para a continuidade e ampliação da produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis, compondo dispositivos como ímãs permanentes, usados em turbinas eólicas e veículos elétricos; baterias avançadas, utilizadas em veículos elétricos; semicondutores filmes-finos, usados em sistemas de energia fotovoltaica; e fósforos, utilizados em sistemas de iluminação mais eficientes (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013).

As terras-raras ocorrem na natureza em minerais, como a monazita, a bastnaesita e a xenotima, onde se encontram misturados. A dificuldade de separação e purificação reside no fato desses elementos possuírem propriedades físico-químicas semelhantes, demandando métodos mais refinados, seletivos e, por vezes, dispendiosos para separá-los. Além disso, para a produção e desenvolvimento de tecnologias e aplicação em muitos usos é necessário que os ETR tenham um alto grau de pureza, o que acaba se tornando um entrave para o domínio da produção desses elementos.

Há anos, o mercado de terras-raras é totalmente dominado pela China, que detém grandes reservas e uma ampla produção industrial, fazendo dela a exportadora hegemônica desses metais com alta pureza para diversos países do mundo. Essa dependência da China cria uma constante insegurança quanto ao fornecimento dos ETR, motivando países como Brasil e EUA, que também possuem suas jazidas, a promover internamente o desenvolvimento do processo produtivo industrial.

Conhecendo o quanto esses elementos são requisitados, bem como a necessidade de se desenvolver a cadeia de produção de terras-raras no Brasil, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), vem, ao longo de anos, investindo em estudos sobre o tema, especialmente no que diz respeito à purificação, focando no processo de separação dos ETR por meio da extração por solvente, uma das técnicas mais usuais industrialmente (Jha et al., 2016; Hidayah e Abidin 2018)

O Ítrio é amplamente utilizado em astronavegação; luminescência; cerâmicas; energia nuclear; e indústrias metalúrgicas (Deqian, 2017). Neste trabalho, apresentaremos os resultados da pesquisa que abordou a separação do Ítrio de outros ETR por meio da técnica de extração por solvente. Essa pesquisa teve como objetivo testar e avaliar a influência de algumas variáveis em diferentes sistemas extrativos testados experimentalmente e definir as melhores condições de extração do Ítrio a partir de um licor sintético simulando um lixiviado oriundo do mineral xenotima.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O Ítrio é um elemento cujo comportamento perante os extratantes apresenta algumas particularidades consideráveis em um processo de extração por solvente. Verificou-se que o Ítrio se comporta como um ETR leve, com coeficiente de distribuição menor que o do Neodímio e maior que o do Samário, quando se usa um extratante do tipo ácido

carboxílico para separação dos elementos. Porém, comporta-se como ETR médio, com coeficiente de distribuição menor que o do Hólmio e maior que o do Érbio, quando se utiliza um extratante do tipo organofosforado (Deqian 2017).

Nesse estudo, avaliamos o uso de cinco extratantes organofosforados: P507 (Ácido 2-etilhexil fosfônico mono-2-etil hexil éster), DEHPA (Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico), Cyanex 272 (Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) fosfínico), Cyanex 572 (mistura de ácido fosfônico e fosfínico) e Cyanex 301 (Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) di tiofosfínico). Cada solução orgânica foi preparada pela mistura do extratante com o diluente isoparafina a diferentes concentrações. Também avaliamos um extratante ácido carboxílico, o Ácido Versático. Nos ensaios com Ácido Versático, foram testados diferentes níveis de saponificação do extratante, obtida pela adição de solução NaOH 10 mol/L, em uma concentração fixa de extratante. Nesse caso, além da isoparafina, também foi testado o diluente solvesso. Os extratantes da marca Cyanex foram adquiridos da Cytec Solvay Group. O DEHPA e o P507 foram adquiridos com a Aodachem (China).

A fase aquosa foi um licor sintético preparado a partir da solubilização de óxidos de ETR em ácido clorídrico, com a composição baseada no lixiviado oriundo da xenotima. Para o contato com os extratantes organofosforados, foi preparado um licor com 30 g/L de Ho_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 21 g/L de Er_2O_3 . Nessa solução, a concentração de Ho_2O_3 equivale à concentração deste óxido somado aos óxidos das terras-raras mais leves que o Hólmio, assim como a concentração de Er_2O_3 representa a concentração deste óxido somado aos óxidos das terras-raras mais pesadas que o Érbio.

Da mesma forma, foi preparado um licor com 11 g/L de Nd_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 36 g/L de Sm_2O_3 para o contato com o extratante ácido carboxílico. Os óxidos de ETR foram adquiridos com Pacific Industrial Development Corporation. O pH da alimentação aquosa foi ajustado com ácido clorídrico concentrado PA da marca Vetec Química/Sigma-Aldrich para testar diferentes valores desta variável. A Tabela 1 apresenta as variáveis e níveis testados experimentalmente.

Tabela 1. Variáveis e níveis testados para avaliação da separação do Ítrio via extração por solvente.

Nome Comercial do Extratante	Concentração do Extratante (v/v)	Nível de Saponificação do Extratante	Tipo de Diluente	pH da Alimentação Aquosa
DEHPA	35%; 44%; 52%	-	Isoparafina	0,5; 1,0; 1,5; 2,0;
P507	35%; 44%; 52%	-	Isoparafina	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
Cyanex 272	35%; 44%; 52%	-	Isoparafina	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
Cyanex 572	35%; 44%; 52%	-	Isoparafina	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
Cyanex 301	42%; 52%; 63%	-	Isoparafina	0,5; 1,0; 1,5; 2,0
Ácido Versático	32%	0%; 20%; 35%; 50%	Isoparafina; Solvesso	1,0; 2,0; 3,0

Quando se avalia os resultados de testes experimentais de extração por solvente, alguns parâmetros são adotados para auxiliar a qualificar cada sistema extrativo testado. As equações desses parâmetros para dois metais, M_1 e M_2 , são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros auxiliares para avaliação do resultado de um processo de extração.

Parâmetro	Equação
Percentual de Extração	$\%E_{M_1} = \frac{[M_1]_{org}}{[M_1]_{total}} \times 100$
Coefficiente de Distribuição	$D_{M_1} = \frac{[M_1]_{org}}{[M_1]_{aq}}$
Seletividade	$\beta_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}$

Como se pode notar na Tab. 2, quanto maior o valor de D_{M_1} , mais moléculas de metal M_1 passaram para a fase orgânica na extração, indicando a tendência desse elemento ser extraído. Além disso, quanto mais distante de 1 for o valor de β_{M_1/M_2} , maior a separação entre os metais M_1 e M_2 .

Em cada batelada, alíquotas de 20 mL de licor sintético e de extratante foram transferidos para recipientes plásticos com tampa de rosca. Os recipientes foram agitados por 20 minutos sobre uma mesa agitadora a 300 RPM. Após a agitação, os recipientes ficaram em repouso para a desagregação das fases. O refinado foi recolhido e filtrado, tanto por gravidade, com papel de filtro 1 PS, quanto à vácuo, com membrana com tamanho de poro de 0,45 μm , para remoção da fase aquosa de resíduos orgânicos. Os ETR de cada refinado, assim como de cada alimentação aquosa, foram quantificados. As análises quantitativas de Nd, Sm, Ho e Er foram feitas por espectrofotometria no UV-VIS usando um espectrofotômetro da marca HACH DR 6000. A quantificação das terras-raras totais foi realizada por titulação complexométrica com EDTA usando xilenol laranja como indicador (Kinnunen e Wennerstrand 1957). Assim, a concentração do Y foi obtida pela diferença entre a concentração de terras-raras totais e as concentrações das demais terras-raras presentes na amostra.

Com esses dados quantitativos coletados experimentalmente, foi possível determinar os parâmetros apresentados na Tab. 2, para cada sistema extrativo, e avaliar os resultados da extração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1; 2; 3; 4 e 5, apresentam-se os gráficos de Concentração de Extratante vs Percentual de Extração com os resultados de cada teste de extração com organofosforados. Em uma primeira análise, pode-se observar que os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 301 apresentaram extrações pouco significativas para Ho, Y e Er, sugerindo que não ocorre extração de nenhuma dessas três terras-raras, nessas condições, com esses extratantes. Os valores negativos são, possivelmente, decorrentes de erro experimental.

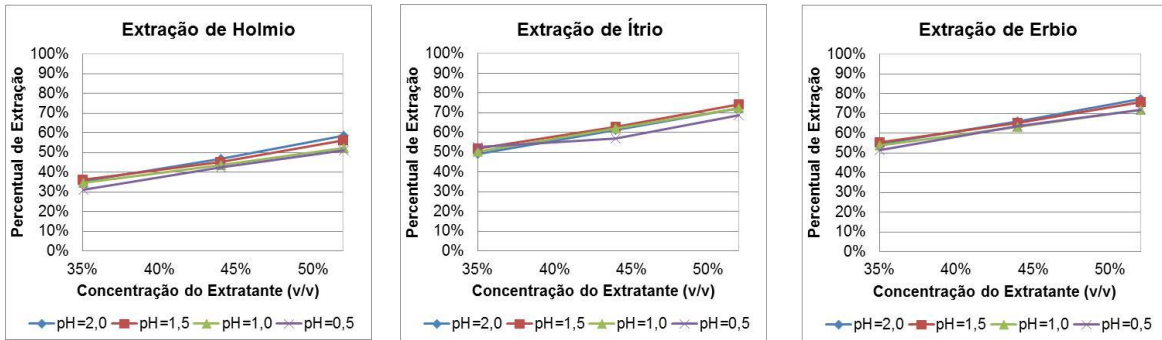


Figura 1. Valores de extração do DEHPA. Alimentação 30 g/L de Ho_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 21 g/L de Er_2O_3 .

Os extratantes DEHPA e P507 apresentaram elevados percentuais de extração. Já o Cyanex 572 apresentou valores considerados satisfatórios. Os elementos mais pesados, Y e Er, são preferencialmente extraídos.

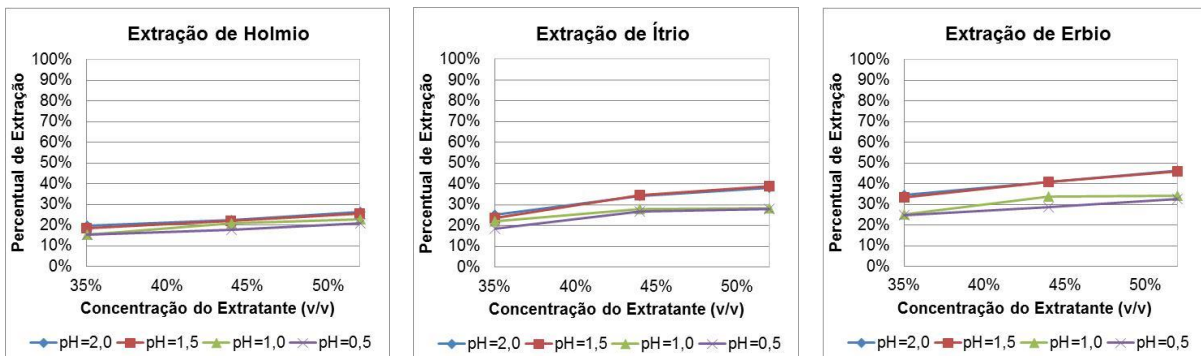


Figura 2. Valores de extração do P507. Alimentação 30 g/L de Ho_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 21 g/L de Er_2O_3 .

De uma forma geral, observou-se que os aumentos no pH da alimentação aquosa e na concentração do extratante influenciam positivamente nos valores de percentual de extração. Porém, é necessário ressaltar que nos testes onde se utilizou o DEHPA houve formação de emulsão entre as fases, tornando o processo de separação e filtração muito mais demorado, mesmo e escala de bancada, além de ocorrerem maiores perdas. Dessa forma, há ressalvas no uso desses extratante nas condições experimentais testadas.

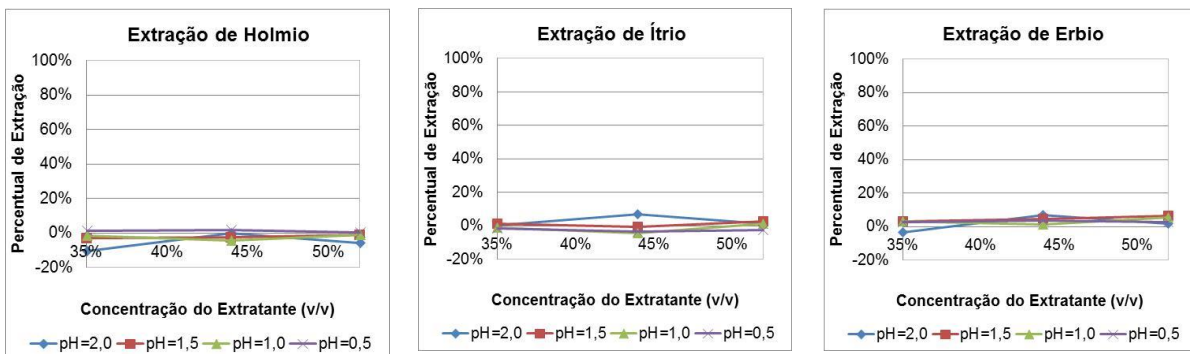


Figura 3. Valores de extração do Cyanex 272. Alimentação 30 g/L de Ho_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 21 g/L de Er_2O_3 .

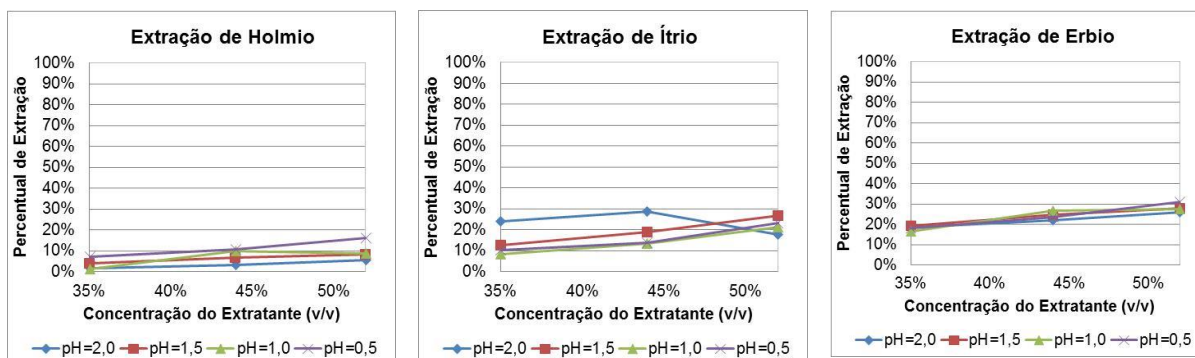


Figura 4. Valores de extração do Cyanex 572. Alimentação 30 g/L de Ho_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 21 g/L de Er_2O_3 .

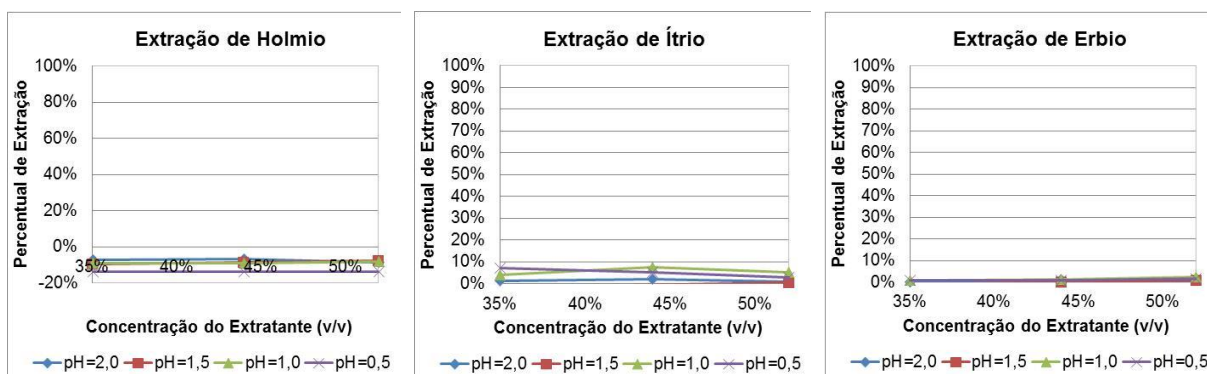


Figura 5. Valores de extração do Cyanex 301. Alimentação 30 g/L de Ho_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 21 g/L de Er_2O_3 .

Nas Figuras 6 e 7, apresentam-se os gráficos de Percentual de Saponificação vs Percentual de Extração com os resultados de cada teste de extração com o Ácido Versático. O extratante também apresentou elevados valores de extração, que foi influenciada positivamente pelo aumento do pH da alimentação aquosa e do nível de saponificação. A extração não foi significativa para nenhum dos três ETRs nos testes onde o extratante não havia sido saponificado. Não se notou uma influência significativa do tipo de diluente. Assim como ocorreu com os organofosforados, os elementos mais pesados, Y e Sm, foram preferencialmente extraídos.

Entretanto, durante o procedimento experimental, notou-se que no preparo da solução orgânica com extratante saponificado, houve formação de duas fases orgânicas. Isso torna o procedimento mais complicado, visto que passou a se tratar de um processo de extração em um sistema trifásico, havendo maior dificuldade no processo de separação e filtração do refinado. Portanto, há restrições no uso do Ácido Versático nas condições experimentadas.

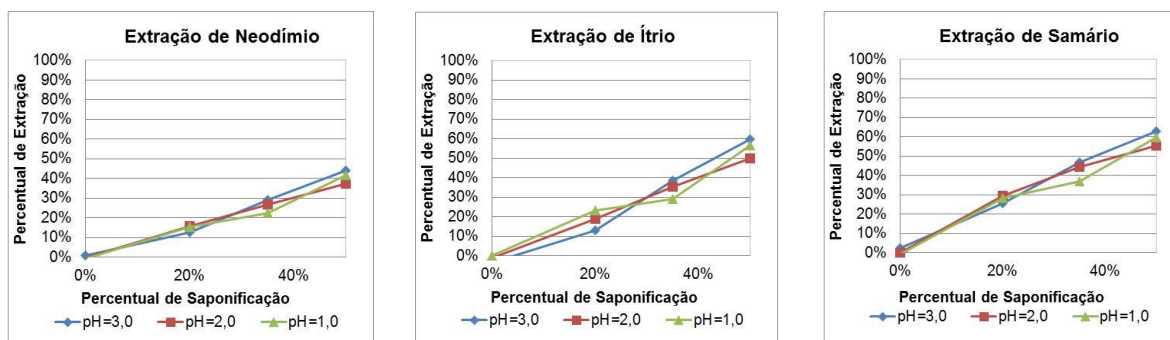


Figura 6. Valores de extração usando do Ácido Versático em isoparafina. Alimentação 11 g/L de Nd_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 36 g/L de Sm_2O_3 .

Considerou-se, então, o P507 e o Cyanex 572 como os melhores avaliados do ponto de vista de maiores percentuais de extração alcançados e de ausência restrições práticas no uso desses extratantes. Sendo assim, os dois foram também avaliados quanto à seletividade ($\beta_{Y/Ho}$). Para este fator, não se notou qualquer tipo de tendência ao se a a influência da concentração do extratante ou do pH da alimentação aquosa, para ambos extratantes. Porém, comparando-se os dois, observou-se uma considerável superioridade do Cyanex 572, em todas as condições testadas. Enquanto a seletividade do P507 fica em torno de 1,2 a 1,9, a do Cyanex 572 chegou a 4,0.

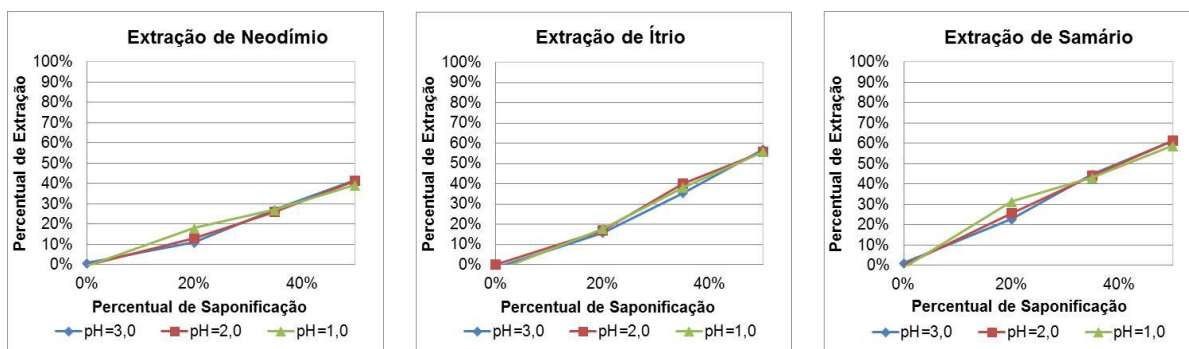


Figura 7. Valores de extração usando do Ácido Versático em solvesso. Alimentação 11 g/L de Nd_2O_3 , 27 g/L de Y_2O_3 e 36 g/L de Sm_2O_3 .

Levando em conta, tanto o fator percentual de extração, quanto a seletividade, pode-se dizer que o Cyanex 572 apresentou os melhores resultados, onde, por exemplo, na condição de 44% (v/v) de extratante e pH da alimentação aquosa igual a 2,0, foi obtido um percentual de extração de Y de 29% com seletividade de 3,7. Visando a execução de futuros testes para o desenvolvimento do processo de extração em regime contínuo, onde se podem alcançar maiores percentuais globais de extração, o Cyanex 572 aparenta ser o mais promissor.

4. CONCLUSÕES

O estudo concluiu seu objetivo de testar e avaliar diferentes variáveis no processo de separação do Ítrio via extração por solvente. Além de identificar que fatores como concentração de extratante, nível de saponificação do extratante e pH da alimentação aquosa influenciam positivamente nos percentuais de extração, pôde-se observar que os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 301 apresentaram percentuais de extração pouco significativos, enquanto o uso dos extratantes DEHPA e Ácido Versático ocasionaram problemas operacionais nas condições avaliadas.

Também foi possível apontar que o P507, que obteve as maiores extrações, e o Cyanex 572, que obteve as maiores seletividades, é os mais promissores. Se aposta no Cyanex 572 para futuros estudos da extração em regime contínuo, onde será possível aumentar os percentuais globais de extração no processo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM, pela infraestrutura, ao CNPq, pela concessão da bolsa DTI e aos técnicos de laboratório e demais pesquisadores pelo apoio e parceria.

6. REFERÊNCIAS

Deqian L. A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process. *Journal of Rare Earths* 2017; 35(2); 107 – 112.

Dos Santos MT, editor. Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. 1a. ed. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos; 2013.

Kinnunen, J, Wennerstrand, B. Some further applications of xylenol orange as an indicator in the EDTA titration. *Chemist Analyst*. 1957; 46, 92 – 93.

Krishnamurthy N, Gupta CK. Extractive Metallurgy of Rare Earths. 2a. ed. Boca Raton: CRC Press; 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals.

Jha AK, Panda R, Kumar JR, Yoo K, Lee JY. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 2016; 165(1); 2 – 26.

Hidayah NN, Abidin SZ. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering* 2018; 121; 146 - 157.