

# Estudo da Separação de Ítrio e Érbio por Extração por Solventes

Edson Romano Marins

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Paulo Sérgio M. Soares

Orientador, Eng. Metalúrgico, MSc.

## RESUMO

*Este trabalho apresenta um estudo preliminar da separação de ítrio e érbio através da técnica de extração por solventes empregando extratante organofosforado. Foram analisados, como variáveis de processo, a concentração do agente extratante e o efeito da acidez inicial da fase aquosa.*

## 1. INTRODUÇÃO

As terras-raras compreendem os elementos lantanídeos (número atômico de 58 a 71), além do lantânio, do escândio e do ítrio. Os elementos de terras-raras (ETR) e ítrio ocorrem em rochas graníticas, mais comumente que em rochas básicas. São constituintes essenciais em mais de 100 minerais; entretanto, somente em poucos desses minerais ocorrem em concentração suficiente para justificar seus usos como minérios.

A ocorrência de ítrio e érbio na natureza se dá principalmente em minerais ricos em terras-raras pesadas, como a euxenita, a gadolinita e a xenotima, sendo esta última, do ponto de vista econômico, sua fonte mais importante (GUPTA, 1990).

Dentre algumas aplicações desses dois elementos de terras-raras, destacam-se a utilização de ítrio na produção de fósforos para tela de TVs e monitores para computadores; na composição de camadas protetoras de ligas usadas em aviões e turbinas a gás para embarcações; utiliza-se ítria ( $Y_2O_3$ ) em ligas mecânicas, para melhorar a resistência às altas temperaturas tornando-as adequadas para uso em turbinas a jato e bicos queimadores; na fabricação de cadinhos de cerâmica para vazamento de urânio e titânio metálicos; na fabricação de eletrodos para atmosferas agressivas, etc. O érbio é utilizado como corante em materiais ópticos e de revestimento cerâmico, devido à coloração avermelhada do seu óxido; em equipamentos de *laser* para uso médico e em telecomunicações, no aumento da

capacidade de transmissão de sinais através de fibras ópticas. (KAPLAN, 1989)

Para a separação e purificação dos ETR individuais, classicamente obtidos como uma solução de uma mistura de ETR por processos hidrometalúrgicos, utiliza-se atualmente dois métodos: o de extração por solventes e o de troca iônica. O processo de troca iônica é o melhor para produzir TR mais puras; já a tecnologia de extração com solventes avançou muito e ocupou o espaço da troca iônica para a produção de grandes quantidades de TR.

Neste trabalho utilizamos a técnica de extração por solventes, a qual consiste no contato, único ou múltiplo, por agitação, de uma fase orgânica, contendo um agente extratante, com uma fase aquosa contendo um soluto que se deseja extrair, ocorrendo a passagem seletiva desse soluto para a fase orgânica.

A reextração se dá com o deslocamento do equilíbrio através do contato da fase orgânica carregada com uma fase aquosa com acidez maior que aquela empregada na etapa de extração.

De acordo com referências da literatura (8), o mecanismo de extração de TR depende do grau de saturação do solvente e da natureza do diluente. Para o sistema apresentado neste trabalho, com extratantes do tipo organofosforado ácido usando um diluente alifático, a extração pode ser representada pela seguinte equação:



onde:  $M_{aq}^{3+}$  : metal a ser extraído na fase aquosa

$RH$ : extratante



$H^+$  : prótons liberados da fase orgânica para a fase aquosa.

Com base neste equilíbrio, o coeficiente de distribuição (D) pode ser calculado da seguinte forma:

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

onde:  $K_e$  = constante de equilíbrio para a reação representada pela equação 1

Aplicando-se o logaritmo decimal à equação [2], obtém-se:

$$\log D = 3 \log [(RH)_2] - 3 \log [H^+] + \log K_e \quad [4]$$

Através desta expressão, observamos claramente que  $D$ , em última análise a eficiência de extração, é função do pH da fase aquosa de equilíbrio e da concentração do extratante na fase orgânica.

A eficiência de extração pode também ser representada pela percentagem de extração ( $E$ ) de cada um dos elementos estudados.

A percentagem de extração é definida como a percentagem da concentração molar do complexo metal-orgânico solúvel na fase orgânica em relação à concentração inicial do íon de TR na fase aquosa.

$$\text{A relação entre } E \text{ e } D \text{ é dada pela equação: } D = \frac{E}{100 - E} \quad [5]$$

## 2. OBJETIVO

Estudo preliminar da separação de Y e Er contidos em licores clorídricos.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Tomou-se como base a composição típica da xenotima e calculou-se uma razão teórica entre érbio e ítrio ( $[Er]:[Y] \cong 0,1147$ ). Preparou-se então três soluções de alimentação aquosa em meio clorídrico, com 1,15g/l de Er e 10g/l de Y em três níveis de acidez: 0,01, 0,1 e 1,0M de HCl.

As soluções aquosas de alimentação foram preparadas com óxidos de ítrio e érbio de pureza superior a 99,9%, fabricados por Stanford Materials Co., Estados Unidos.

Utilizou-se como extratante para este estudo preliminar o ácido bis (2,4,4-trimetil-pentil) fosfínico ( $R_2PO.OH$ ), onde  $R = CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2$

de nome comercial Cyanex 272, fabricado pela Cyanamid Canada Inc., e, como diluente alifático para o preparo do solvente, o isododecano.

Assim, foram estudados três níveis de concentração de extratante e três níveis de acidez da fase aquosa inicial.

Realizou-se os contatos sob a forma de bateladas, à temperatura ambiente em funis de separação de vidro com capacidade de 60 ml. Utilizou-se uma razão volumétrica de fases constante e igual a 1. Para agitação empregou-se um agitador com controle de frequência de oscilação mantida constante em 250 oscilações/minuto. Agitou-se os funis por 10 minutos e em seguida deixou-se em repouso por 10 minutos para decantação. As fases foram então separadas, filtradas e recolhidas isoladamente. Os teores de ítrio e érbio nas fases aquosas de alimentação e equilíbrio foram determinados por espectrofotometria de plasma indutivamente acoplado (Plasma ICP/AES) e seus níveis de acidez foram determinados por volumetria utilizando solução de NaOH e indicador misto (alaranjado de metila e azul de metileno). As concentrações de ítrio e érbio nas fases orgânicas foram obtidas por balanço de massas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para acompanhamento do comportamento de cada um dos elementos estudados adotou-se o exame de suas percentagens de extração ( $E$ ).

Na Figura 1 observa-se o comportamento de extração do ítrio e érbio com a variação da acidez da fase aquosa inicial. Para todo intervalo de acidez examinado, érbio é mais extraído a despeito de sua concentração inicial na fase aquosa ser 10% da concentração de ítrio. Verifica-se que com o aumento da acidez a extração de ambos os elementos é reduzida. Observa-se também um comportamento linear para a variação da percentagem de extração em ambos os elementos.

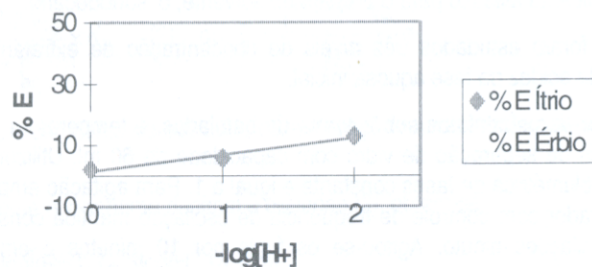


Figura 1 - Efeito da acidez inicial da fase aquosa nas percentagens de extração de ítrio e érbio [Cyanex 272] = 0,32M

Na Figura 2, a mesma tendência de extração preferencial de érbio sobre ítrio é observada para todo o intervalo de acidez examinado. O aumento da concentração de extratante para 0,65M implica em maiores extrações de ítrio e érbio que as observadas na Figura 1 para iguais valores de acidez da fase aquosa. Com uma acidez de 0,01M alcançou-se cerca de 20% de extração para o ítrio e 38% de extração para o érbio, contra aproximadamente 13 e 30% de extração para ítrio e érbio, respectivamente, com extratante a 0,32M.

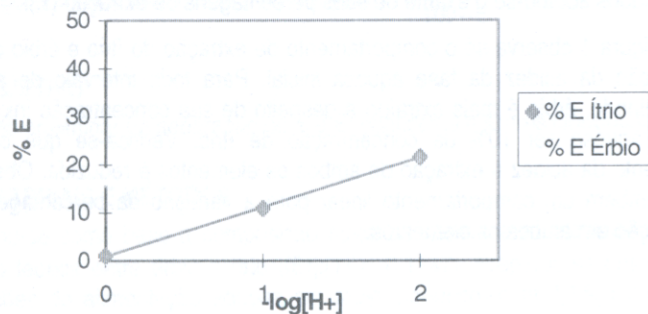


Figura 2 - Efeito da Acidez Inicial da Fase Aquosa nas Percentagens de Extração de Ítrio e Érbio. [Cyanex 272] = 0,65m

O comportamento de extração de ítrio e érbio para uma concentração de extratante de 1,30M e intervalo de acidez entre 0,01 e 0,1M (condição mais

favorável observada para extração de ambos os elementos estudados) pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Variação da percentagem de extração de ítrio e érbio com a acidez da fase aquosa inicial. [Cyanex 272] = 1,30M

-log [H <sup>+</sup> ]	% de Extração de Y	% de Extração de Er
1,0	19,3	35,4
2,0	32,9	52,1

Neste caso, érbio é também extraído preferencialmente ao ítrio, e este alcança até cerca de 33% de extração para uma acidez de 0,01M.

## 5. CONCLUSÕES

Não foi possível verificar separação significativa entre ítrio e érbio nas condições de ensaio impostas neste trabalho.

Para níveis de acidez mais elevados (1,0M de HCl), a diferença entre os percentuais de extração dos dois elementos tende a crescer, o que implica em melhor separação. Nesta condição, porém, a extração individual de ítrio e érbio decresce significativamente. Assim, com 1,0M de HCl na fase aquosa, embora ítrio praticamente não seja extraído, o que seria uma condição favorável para separação, a extração de érbio não ultrapassa cerca de 17%, tanto para concentrações de extratante de 0,32 quanto de 0,65M.

Futuros estudos deverão examinar os efeitos de outros extratantes organofosforados ácidos sobre a separação de ítrio e érbio, uma vez que aquele examinado apresentou baixa eficiência de extração e de discriminação entre esses elementos.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- YUAN, C., YE, W., MA, E., WU, F., YAN, X. Structure-Reactivity Studies on the Extraction of Lanthanides by Dialkyl Isopropylphosphonates, in *The Rare Earths in Modern Science and Technology*. Ed. McCarthy, G. J., Silber H. B., Rhyne, J., vol. 3, Plenum Press, New York, 1978.
- KAPLAN, S. *Rare Earths: Worldwide Markets, Applications, Technologies*. Business Communications Company, Norwalk, USA, 1989.
- ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Série Tecnologia Mineral nº 66, CETEM-CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
- KUZNIK, B., CZAKIS-SULIKOWSKA, D. M. Solvent Extraction of Lanthanide Ions with 1-Phenil-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 (HPMBP) 1. Extraction of Erbium(III), Ytterbium(III) and Lutetium(III) by HPMBP from Aqueous Solutions. *Monatshefte für Chemie*, 119, p. 389-396, 1988.
- SCARGILL, D., ALCOCK, K., FLETCHER, J. M., HESFORD, E., MCKAY, H. A. C. Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates-II; Yttrium and the Lower Lanthanide Nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 4, p. 304-314, 1957.
- BRIL, K. J., FEDERGRÜN, L., LOURENÇO, A. S. Obtenção de Ítrio, Európio e Terras-Raras Pesadas a Partir da Monazita. 1. Composição das Terras-Raras na Monazita. *Publicação Inst. de Energia Atômica nº 116*, São Paulo-SP, 1965.
- HEDRICK, J. B. *Rare Earth Elements and Yttrium*. Bulletin 675, U.S. Bureau of Mines, 1985.
- MARCUS, Y., KERTES, A. S. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexs*. p. 539-544, Wiley-Interscience, London, 1969.
- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. *Rare-Earths - Their Preparation and Applications*, *Indian Journal of Technology*. Vol.28, p. 247-258, 1990.

## Estudos Preliminares Sobre a Vinculação da Técnica de Fotorredução do Európio e a Extração Líquido-líquido

Flávia Carvalho do Carmo

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Maurício Moutinho da Silva

Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

### RESUMO

*Com os recentes avanços nas técnicas de espectroscopia e fotoquímicas várias áreas até então inacessíveis mostraram-se promissoras, sobretudo aquelas nas quais as técnicas são consorciadas de forma a tornar possível a obtenção de produtos quimicamente puros. Desta forma, perclorato de európio foi fotorreduzido em solução aquosa contendo sulfato de amônio em isopropanol, e 90,1% recuperado na forma de sulfato. A extração do cloreto de európio para os extratantes orgânicos utilizados (lonquest e D2EHPA) foi obtida com mais de 99% de eficiência. A substituição de cloretos por percloratos resultou no decréscimo da extração para 7,1 e 12,0%, respectivamente. Entretanto, o estudo preliminar da reextração fotoquímica do európio com utilização dos parâmetros atuais utilizados na planta piloto de extração por solventes mostrou a baixa eficiência quando combinadas ambas as técnicas.*

### 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a fotoquímica tem sido objeto de estudos bem sucedidos em várias vertentes tecnológicas, de forma que utilizações dessa técnica foram aperfeiçoadas e aplicadas comercialmente numa grande variedade de áreas; algumas com grande valor comercial, como, por exemplo, na mineralização de poluentes orgânicos, purificação da água, interposição e clivagem de DNA, sínteses orgânicas em larga escala (halogenações, oxidações), fotografia, reprografia, catálises, química de polímeros, entre outros. (1)

Nesse contexto desenvolvem-se os atuais trabalhos sobre a fotoquímica dos lantanídeos, que, embora tenham sido iniciados já no final da década de 40, possibilitaram a obtenção de resultados consistentes com o avanço da tecnologia eletro-eletrônica ocorrido durante a década de 70 e seu conseqüente aperfeiçoamento das técnicas de análises. (2)

Dentre os lantanídeos destaca-se o európio como principal alvo de estudos. Isso se deve, em parte, ao fato de que é utilizado em *headphones*, lâmpadas coloridas, tubos de raios catódicos, televisores, monitores de computador,