

Estudo da extração de didímio em função do pH com D2EHPA 24%

Study of the extraction of didymium as function of pH with 24% D2EHPA

Isabella Teixeira Ribeiro de Oliveira
Bolsista PCI, Tec. Química.
Graduanda Bacharelado em Química, 8º período, IFRJ.

Ysrael Marrero Vera
Supervisor e orientador, Eng. Químico, D. Sc.

Marcelo De Luccas Dourado
Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

Resumo

O presente estudo analisou o método de extração por solvente em bancada e batelada de Elementos Terras Raras (ETRs) usando o D2EHPA 24% em função do pH. Para tanto, comparou-se o percentual de extração dos elementos Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr) e Lantânio (La) em função do pH de equilíbrio.

Palavras-chave: elementos terras raras; pH; extração por solvente; percentual de extração.

Abstract

The present study analyzed the solvent extraction method in the bench and batch of Rare Earth Elements (REEs) using 24% D2EHPA as a function of pH. For this, the extraction percentage of the elements Neodymium (Nd), Praseodymium (Pr) and Lanthanum (La) was compared as a function of the equilibrium pH.

Keywords: rare earth elements; pH; solvent extraction; extraction percentage.

1. Introdução

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são importantes para a sociedade moderna devido às suas aplicações na indústria de alta tecnologia e ao seu papel na transição energética, em busca cada vez maior por fontes mais limpas de energia. Eles são utilizados em dispositivos eletrônicos, além de serem usados para armazenar energia em baterias.^[1]

Os ETRs são um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos. Eles podem ser obtidos a partir de minerais e minérios, hoje sabe-se que não são raros e a abundância na litosfera é relativamente alta. Os ETRs são átomos quimicamente semelhantes entre si, o que torna a separação em seus óxidos individuais e puros um processo difícil e, por vezes, com uma eficácia limitada.^[2] Na série lantanídica os raios iônicos tendem a diminuir com o aumento do número atômico, gerando uma diferença de dureza entre os elementos. Esse fenômeno é denominado contração lantanídica e é a base para explicar os mecanismos presentes nos processos de separação. Dentre esses métodos, destaca-se a extração por solventes.

A extração por solvente é o método mais usado atualmente para a separação de ETRs. É um processo de equilíbrio no qual ocorre a transferência do metal da fase aquosa (licor) para uma fase orgânica (extratante).^[3] Visando a obtenção dos elementos terras raras (ETRs), em específico o Neodímio e o Praseodímio - conhecidos como didímio -, aplica-se esse método de extração. Neste trabalho foi realizado um estudo de extração do didímio usando o extratante D2EHPA em função do pH. A definição de um pH subsidiará futuros estudos de extração tanto em escala batelada quanto em fase contínua.

2. Objetivos

Estudar o sistema de separação do didímio e o lantânio em função do pH com D2EHPA 24%.

3. Material e Métodos

Extração por solvente em bancada e batelada

Uma solução de D2EHPA 24% em isoparafina (v/v) foi utilizada como fase orgânica em todo o ensaio. Foi preparada uma solução de licor contendo 10 g L⁻¹ de Neodímio (Nd), 3,5 g L⁻¹ de Praseodímio (Pr) e 31 g L⁻¹ de Lantânio (La) em pH 0,5. Toda a extração foi de um único contato realizada em batelada em um reator contendo o mesmo volume de licor e fase orgânica. Agitou-se o sistema por 5 minutos a 1.000 rpm com impelidor de pá inclinada. Após 3 min do sistema em repouso, mediu-se o pH de equilíbrio. O ajuste do pH foi feito pela adição de NaOH 10 M. Ao longo do experimento, as alíquotas da fase aquosa foram retiradas em diferentes valores de pH de equilíbrio para análises químicas.

Análise química e cálculos

Após o término do ensaio, as amostras foram quantificadas para determinar o pH de equilíbrio e o teor de ETR no refinado. O pH foi determinado por titulação ácido-base, enquanto o teor de Nd e Pr foi determinado por espectroscopia no UV-Vis. O teor de Lantânio foi obtido por diferença do teor de ETR total, que foi determinado por titulação complexométrica com EDTA. Em seguida, calculou-se o percentual de extração usando a Equação (1):

Onde C^o representa a concentração inicial do metal na solução aquosa e C a concentração final do mesmo metal na solução aquosa e i representa os metais de interesse: Nd, Pr e La.

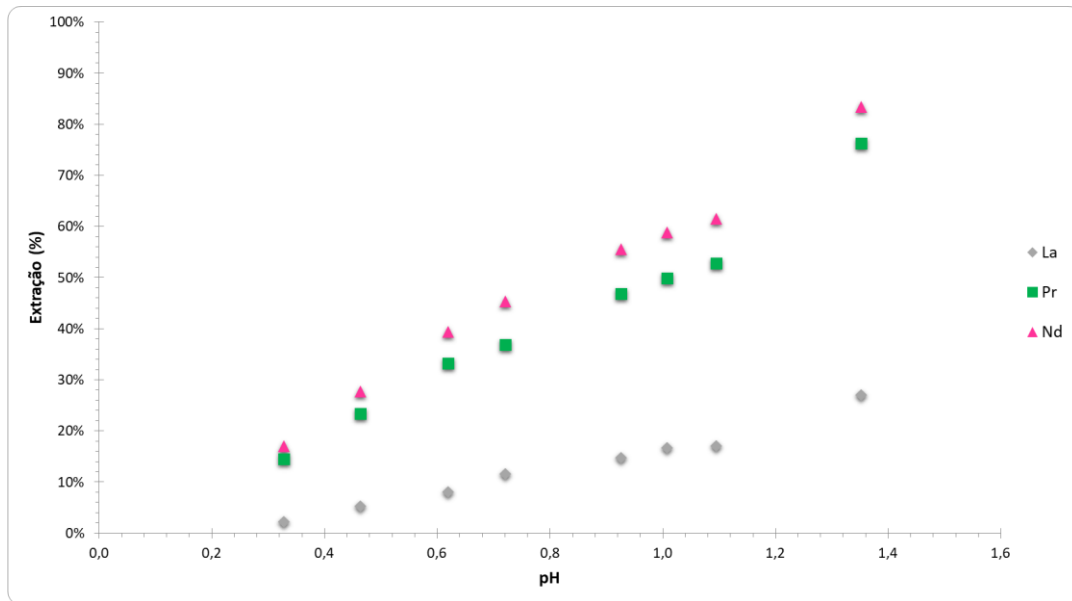
$$\% \text{ Extração} = \frac{C^o_i - C_i}{C^o_i} \quad (1)$$

4. Resultados e Discussão

Neste estudo, observou-se a importância do pH para a extração dos elementos terras raras (ETRs) leves. Com o aumento do pH, notou-se um aumento no percentual de extração (Figura 1). Esse fato era esperado pois houve o deslocamento da reação de extração da esquerda para a direita (Equação 2).



Além disso, pode-se destacar que o Nd teve maior percentual de extração em relação aos outros metais. Analogamente, o Pr teve maior percentual de extração do que o La. Dessa forma, inferiu-se que a ordem de afinidade do D2EHPA pelos ETR é Nd > Pr > La. De fato, esse efeito ocorre devido à contração lantanídica, que é a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico. Por fim, uma possível separação entre o didímio e o La ocorre em pH próximo de 1,0. Nessa condição, a extração de didímio atinge uma marca heurística de 50%, enquanto a extração do outro elemento fica em torno de 15%. Logo, a fase orgânica fica enriquecida em didímio, enquanto a fase aquosa fica enriquecida em La. Com a definição do pH 1,0, futuros estudos em batelada serão conduzidos de modo a caracterizar completamente o sistema de extração La- Pr-Nd. Esses estudos servirão de base para o projeto de uma mini planta piloto de extração por solventes.



5. Conclusão

Neste estudo, mostrou-se que a afinidade do extratante pelos ETRs leves segue a ordem $Nd > Pr > La$. Além disso, verificou-se que o pH é um parâmetro importante a ser considerado na extração por solventes. Uma possível escolha de acidez do circuito de extração é $pH = 1,0$ e, nessa condição, pelo menos 50% do didímio é extraído.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM e aos meus orientadores Ysrael M. Vera e Marcelo D. L. Dourado.

7. Referências Bibliográficas

ZHANG, Jack; ZHAO, Baodong; SCHREINER, Bryan. Separation hydrometallurgy of rare earth elements. 2016.

GUPTA, Chiranjib Kumar; KRISHNAMURTHY, Nagaiyar. Extractive metallurgy of rare earths. **International materials reviews**, v. 37, n. 1, p. 197-248, 1992.

RITCEY, Gordon M.; ASHBROOK, A. W. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy. 1979.