

ESTUDO DO PAR ÍTRIO E HÓLMIO

Izaura Cristina Ferreira de Almeida

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFF

Ivan Ondino C. Masson

Orientador, Eng Químico, M. Sc

RESUMO

A significativa semelhança das propriedades química e física dos elementos ítrio e hólmio, impõe uma grande dificuldade na separação desses elementos quando estão associados. Por isso o trabalho realizado teve como

objetivo estudar o comportamento do par ítrio/hólmio visando promover a extração desses elementos em meio clorídrico, empregando um extratante fosfônico.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de Terras Raras são geralmente encontrados em ambientes geológicos que possuem complexos alcalinos-carbonatíficos (formação de depósitos), areias de praia e fluviais. As TR compreendem os elementos, escândio, ítrio e os lantanídeos (lantânio ao lutécio) e encontram-se, freqüentemente, como uma mistura de óxidos. Dos minerais, a monazita é um dos mais importantes, constituindo-se de um ortofosfato de TR (10% de ítrio e lantanídeos pesados). Um detalhe importante no estudo das terras raras é a significativa semelhança de suas propriedades químicas, como por exemplo, a solubilidade e a estabilidade química, isto se deve ao preenchimento do subnível "nf" dos elementos do grupo dos lantanídeos, os orbitais "f" não oferecem uma blindagem efetiva, permitindo que os elétrons mais externos sofram uma maior atração pelo núcleo, conseqüentemente não haverá um aumento significativo dos seus raios atômicos, sendo assim os seus raios serão parecidos entre si e com os dos elementos mais próximos, na tabela periódica, como o ítrio e escândio.

O uso das TR se estende desde dispositivos fluorescentes, substâncias magnéticas e tubos de televisão à supercondutividade, sendo essa última uma área promissora de pesquisa. As terras raras também são utilizadas na metalurgia, pois confere alta resistência ao aço aumentando a

sua estabilidade térmica. Como exemplo, tem-se adição ítria (Y₂O₃), que em ligas mecânicas melhora a resistência às altas temperaturas. Na indústria de cerâmica e vidro, os metais de TR são largamente utilizados, pois aumentam as resistências térmica e mecânica. Com o crescente interesse em ampliar o uso das TR, devido suas propriedades química e física especiais, métodos de separação e purificação mais eficientes estão em desenvolvimento envolvendo a rota de extração por solvente, a qual é aplicada no desenvolvimento desta pesquisa. A extração líquido-líquido, outro nome encontrado na literatura, baseia-se no processo de partição ou da distribuição seletiva de um soluto entre duas fases completamente imiscíveis. Isto é, o soluto se distribui numa certa razão entre uma fase solvente e uma fase aquosa, mutualmente. Quando as técnicas de extração líquido-líquido são empregadas, uma das mais importantes considerações a ser feita é a escolha do solvente orgânico apropriado. Um fato importante, já mencionado é a necessidade de completa imiscibilidade na fase aquosa, outro ponto é alta solubilidade do composto a ser extraído no solvente orgânico para se obter uma boa separação. Além disso o extratante tem que ser seletivo e mostrar habilidade na extração. Esta técnica pode ser empregada com o objetivo de separação, purificação, enriquecimento e análise. Na química analítica, a extração por solvente tem se tomado, nos recentes anos, como uma técnica de separação popular por causa de sua elegância, velocidade e aplicabilidade em análise de macro quantidades e traços de íons metálicos.

A extração pode ser definida em termos do coeficiente de extração ou da percentagem de extração. Em geral, o coeficiente de extração depende da concentração do soluto e da composição das fases e pode ser definido por:

$$D: \frac{\text{Concentração Total do Metal na fase orgânica}}{\text{Concentração total do Metal na fase aquosa}} \quad (1)$$

No estudo do par ítrio e hólmio realizado, utilizou-se um extratante organofosforado, tendo como mecanismo o representado pela equação (2).



M_{aq}^{3+}	Metal a ser extraído na fase aquosa
LH_2	Dímero do extratante
$M L_2 H_3$	Complexo Organometálico extraído
H^+	Prótons liberados pela fase orgânica

A partir da equação (2), tem-se:

$$Ke = \frac{[H^+]_{aq} [M L_2 H_3]}{[M_{aq}^{3+}] [LH_2]}$$

$$D = \frac{[M L_2 H_3]}{[M_{aq}^{3+}]}$$

Substituindo (4) em (3) obtém-se:

$$D = \frac{[HL]_2}{[H^+]_{aq}} - Ke$$

2. OBJETIVO

O estudo do par ítrio e hólmio foi realizado objetivando a obtenção de dados de equilíbrio do sistema de $HoCl_3-YCl_3-HCl-H_2O$ -lonquest-Isoparafina necessários no levantamento das condições básicas para a realização da separação de ítrio e Hólmio.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No experimento realizado em laboratório, usou-se um extratante orgânico, conhecido comercialmente como IONQUEST 801(ácido (2-etilhexil)2-etilhexilfosfônico), com a fórmula $R(RO)POOH$, onde R é igual a $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$, produzido industrialmente pela Albright & Wilson Américas, apresentando 97% de pureza. Prepararam-se soluções de concentrações de 1,0M, 0,5M, 0,2M, em isoparafina como diluente. Essas soluções foram tituladas com NaOH, usando como indicador o azul de bromotímol e apresentaram as seguintes concentrações: 0,22M, 0,52M, 0,97M.

Para o preparo das soluções aquosas, quantidades calculadas dos óxidos de ítrio de hólmio, foram abertas à quente com HCl concentrado e evaporada quase à secura para retirada do excesso de ácido. A partir dos cloretos obtidos foram preparadas soluções mães de YCl_3 e $HoCl_3$ de concentração 1,5M, as quais serviram para o preparo das amostras com a composição necessária a execução dos testes. Os experimentos foram realizados contactando-se 20mL de cada fase em funis de separação de 60mL, agitados mecanicamente durante 10 minutos; em todos os experimentos as concentrações de terras raras total foram mantidas na ordem de 0,08M. Após completa separação as fases foram separadas e filtradas simultaneamente. A seguir, promoveu-se a análise de acidez do refinado, por titulometria com NaOH empregando um indicador misto. A concentração de terras raras totais foram determinadas por titulação com EDTA. A análise dos elementos contidos nas alimentações e nos refinados foram efetuadas por espectrometria de emissão em plasma. As concentrações dos extratos foram determinadas por diferença.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras números 1, 2 e 3 apresentam os resultados da eficiência extração de ítrio, quando em presença de diferentes concentrações de hólmio e de valores de acidez. Observa-se, da figura 1 que a variação da fração molar de hólmio e da acidez de equilíbrio não afetam a extração de ítrio. Das figuras 2 e 3 verifica-se que em fração molar de hólmio constante a extração de ítrio

diminui com o aumento da acidez de equilíbrio e que a presença de hólmio em diferentes frações molares apresenta pequeno efeito sobre a extração de ítrio.

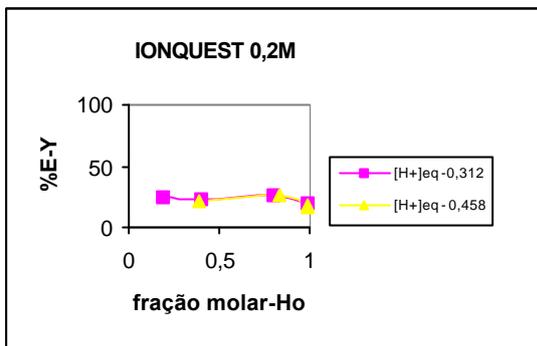


Figura 1 - Influência da fração molar do hólmio na extração de ítrio

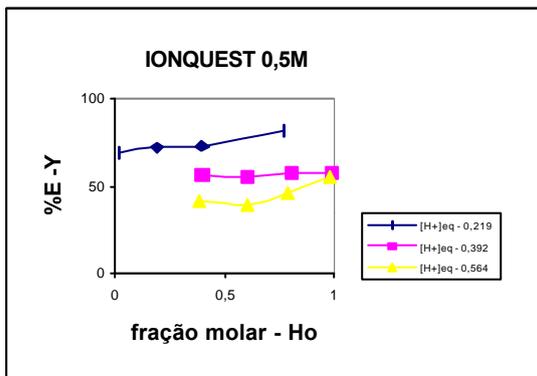


Figura 2 – Influência da fração molar de hólmio na extração de ítrio

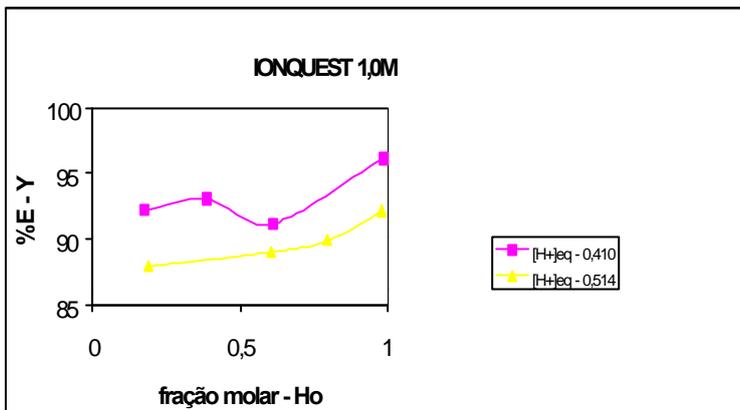


Figura 3 – Influência da fração molar de hólmio na extração de ítrio

As figuras 4, 5 e 6 apresentam os resultados quanto a seletividade de separação Y/Ho, expressos pelos valores dos fatores de separação (S), o qual é a razão entre os coeficientes de distribuição (D) do Y e do Ho.

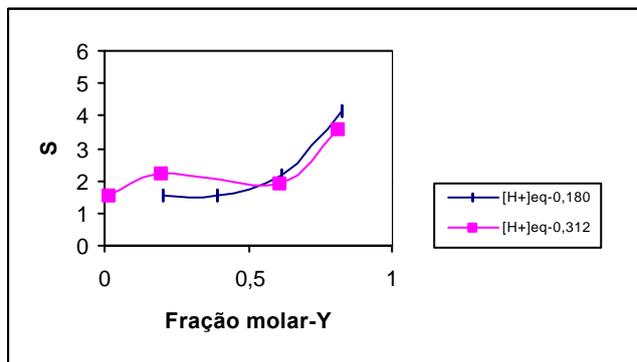


Figura 4 – Influência da fração molar de ítrio no fator de separação-IONQUEST 0,2M

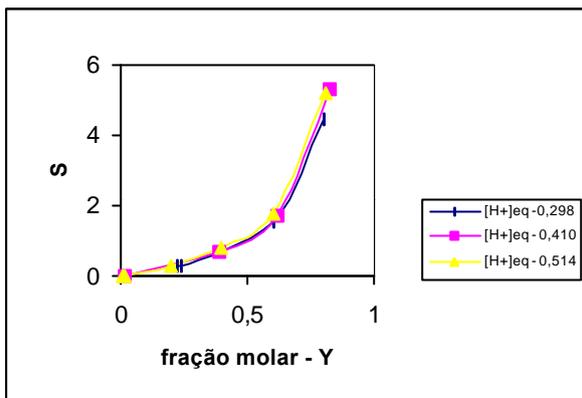


Figura 5 – Influência da fração molar de ítrio no fator de separação- IONQUEST0,5M

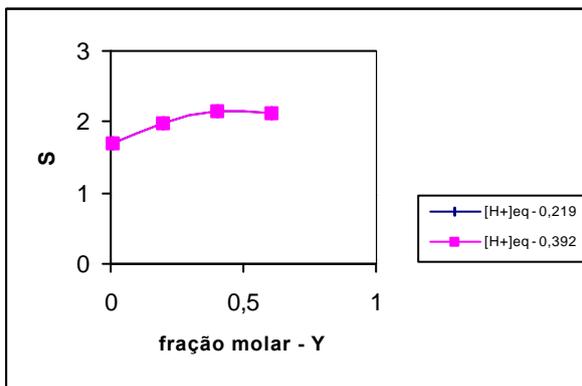


Figura 6 – Influência da fração molar de ítrio sobre o fator de separação. IONQUEST 1,0M

A figura 4 mostra que o fator de separação S aumenta com a concentração de Y na fase aquosa a partir de uma fração molar em torno de 0,6 e que para valores inferiores de fração molar, o fator de separação permanece praticamente constante e a acidez apresenta pouca influência sobre a seletividade. A figura 6 indica que nas extrações efetuadas com solvente mais concentrado (1,0M) o fator de separação embora independente da variação da acidez, é fortemente influenciado pela concentração de ítrio na concentração aquosa.

5. CONCLUSÃO

- Em concentração de solvente 0,2M a extração de ítrio depende da presença de hólmio na alimentação aquosa e da acidez de equilíbrio. As extrações são relativamente baixas, da ordem 30%.

- Em concentrações mais elevadas solventes, 0,5M e 1,0M, a extração de ítrio varia inversamente com a acidez de equilíbrio e independe, relativamente, da presença de hólmio na alimentação aquosa.

- Para concentrações de solventes de 0,2M e de 0,5M, os valores dos fatores de separação são praticamente constantes, da ordem de 2,0, para frações molares de ítrio na alimentação abaixo de 0,6 e independem da acidez de equilíbrio. Para concentração de solvente de 1,0M o fator de separação independe da acidez de equilíbrio, mas aumenta com o aumento da concentração de ítrio na alimentação.

6. PRÓXIMAS METAS

Através do método fatorial analisar os efeitos individuais e combinados das variáveis: acidez da alimentação, frações molares de cada elemento, na separação de ítrio e hólmio utilizando a extração por solvente como técnica de separação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Korkisch, Joham, Modern methods for the separation of rarer metal ions, Pergamon press, first edition , 1969
- 2) Abrão, A ., Química e tecnologia das terras raras, Série Tecnologia Mineral nº 66, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994
- 3) Hedrick, J . B . , Rare earth elements and yttrium, Bulletin 675, Bureau of Mines, 1985
- 4) Kaplan, S. , Rare Earth: Worlwide markets, applications, technologies, Business communications company, Norwalk, USA , 1989
- 5) Anil, K. , Solvent extraction of metals, Van Nostrand Reinhold , Series in Analytical Chemistry, first edition, 1970