

Separación del elemento itrio, del deshecho Xenotima, de Pitinga (Brasil), para obtención de los Elementos de las Tierras Raras

Ana Cristina de Melo Ferreira; Jão Alfredo Medeiros*

Comisión Nacional de Energía Nuclear / Instituto de Radioprotección y Dosimetría - Av. Salvador Allende s/n - Recreio dos Bandeirantes - Rio de Janeiro - RJ - CEP-22780-160- Brasil

* Comisión Nacional de Energía Nuclear/ IEN/UFRJ - Ilha do Fundão - RJ - RJ - Brasil

Resumen

La Xenotima (YPO_4 y elementos de las tierras raras) encontrada en la mina de Pitinga, estado del Amazonas, Brasil, es originaria de un depósito primario (del tipo elúvico) de casiterita, conteniendo cantidades apreciables de zirconita, ilmenita, topázio y neobatos-tantalatos. Esta Xenotima posee características distintas en relación a los depósitos existentes en otros países por presentar mayor concentración de óxidos de tierras raras pesados. La mineración de esta casiterita es problemática en función del alto grado de elementos radiactivos. En este trabajo iremos proceder solamente a la Xenotima. La separación de los elementos de las tierras raras es bastante difícil debido a la gran semejanza química entre ellos. Sin embargo para una determinación más exacta es necesario que estén separados por lo menos de los macro constituyentes de la muestra. Siendo el itrio considerado uno de los elementos de las tierras raras exactamente por la semejanza química, se puede entender la dificultad de una separación química, principalmente cuando este es también un macro constituyente de la muestra, como es el caso de la xenotima. El proceso de separación será basado en la pequeña diferencia existente entre las constantes del complejo con el fluoreto.

Abstract

The xenotime (YPO_4 and rare earth elements) found in the mine of Pitinga, Amazonas State, Brazil, has its origin in a primal depository ("elúvico" kind) of cassiterite, having considerable quantities of zirconite, ilmenite, topázio and neobatos-tantalatos. This xenotime has distinct characters in relation of the depositories that exist of those in other countries for presenting more concentration of rare earth heavy oxides. The mineralization of this cassiterite is problematical because of the high level of radioactive elements. In the present work, we will process only the xenotime. The separation of rare earth elements is very difficult because of their great chemical similarity. For a more exactly determination, it is necessary that they are separation at least of the macron constituents of the sample. As the yttrium is considered one of the rare earth elements because exactly of its chemical similarity, we can understand the difficulty of a chemical separation, mainly when this one is also a macron constituent of the sample, as in the case of xenotime. The process of separation will be based on the little difference that exists among the constants of complexation with the fluoride.

Introducción

El consumo anual total en el mundo, expresado en óxidos de tierras raras es cerca de 30.000 toneladas. El crecimiento de la demanda ha sido acompañado por un crecimiento en la producción en las últimas décadas. El principal consumidor es EUA, de la siguiente forma: 41- 45% en petróleo y catalizador para cracking; 33-37% en uso

metalúrgico; 16-19% en cerámicas y vidrios; 4-8% en productos magnéticos, productos eléctricos y aplicaciones en pesquisa [1].

En Brasil, el único depósito conocido de elementos de las tierras raras pesados, es en la mina de Pitinga, estado del Amazonas, y el mineral es la xenotima. Los elementos de las tierras raras serían recuperados como subproducto de la producción de casiterita y zircón [2].

En la minería de casiterita, uno de los grandes problemas es el alto grado de elementos radiactivos, causando transtorno tanto para el manuseo como para el transporte, del mineral. En la mina es hecha una previa separación para que la casiterita pueda ser transportada dentro de las normas nacionales de transporte de material radiactivo, quedando una gran cantidad de deshecho para posterior procesamiento.

La composición de los óxidos de los elementos de las tierras raras, en la xenotima puede ser observada en la tabla I.

Tabla I-Grado en óxidos de los elementos de las tierras raras, en % p/p, en la Xenotima

ÓXIDOS	% p/p
La_2O_3	0,5
CeO_2	5,0
PrO_{11}	0,7
Nd_2O_3	2,2
ETR leves totales	8,4
Sm_2O_3	1,9
Eu_2O_3	0,2
Gd_2O_3	4,0
Tb_4O_7	1,0
Dy_2O_3	8,7
Ho_2O_3	2,1
Er_2O_3	5,4
Tm_2O_3	0,9
Yb_2O_3	6,2
Lu_2O_3	0,4
Y_2O_3	60,8
ETR pesados totales	91,6
ETR totales	42-51

La gran tendencia es que los elementos de las tierras raras sean tratados como un grupo y no individualmente, esto debido a la gran dificultad de separarlos, en función de la semejanza química existente entre ellos.

Para que cualquier separación de los elementos de las tierras raras sea procesada, es interesante que los elementos principales de la muestra, sean separados anticipadamente. En la xenotima, el óxido de itrio es uno de los principales constituyentes del mineral (cerca de 40%). La gran dificultad, en el procesamiento se encuentra en ser el itrio también uno de los elementos de las tierras raras. Haciéndose un estudio detallado de las constantes químicas, se puede verificar que todos poseen una constante de precipitación con el fluoreto, bastante alta, haciéndose decir que precipitan fácilmente. Existe sin embargo una pequeña diferencia en relación a las constantes de complejidad con el fluoreto. Como puede ser observado en la tabla II, el elemento itrio presenta tres constantes de complejidad, mientras la mayoría de los lantanídeos, apenas una [3-4].

Tabla II- log de las constantes de complejidad de los elementos de las tierras raras con el fluoreto y también el Kps de los fluoretos [3].

Elemento	log K ₁	log K ₂	log K ₃	Kps
Y	3,91	3,23	3,16	6,6 x 10 ⁻¹³
La	2,69	2,49	2,60	1,25 x 10 ⁻¹⁹
Ce	3,11	-	-	6,3 x 10 ⁻²⁰
Pr	3,01	-	-	1,26 x 10 ⁻¹⁹
Nd	3,09	-	-	2,51 x 10 ⁻¹⁹
Sm	3,12	-	-	1,26 x 10 ⁻¹⁸
Eu	3,39	3,08	-	6,3 x 10 ⁻¹⁸
Gd	3,43	3,28	-	1,58 x 10 ⁻¹⁷
Tb	3,42	-	-	1,99 x 10 ⁻¹⁷
Dy	3,58	-	-	5,01 x 10 ⁻¹⁷
Ho	3,52	-	-	1,58 x 10 ⁻¹⁶
Er	3,54	-	-	3,16 x 10 ⁻¹⁶
Tm	3,56	-	-	1,58 x 10 ⁻¹⁶
Yb	3,61	-	-	10 ⁻¹⁵
Lu	3,47	-	-	10 ⁻¹⁵

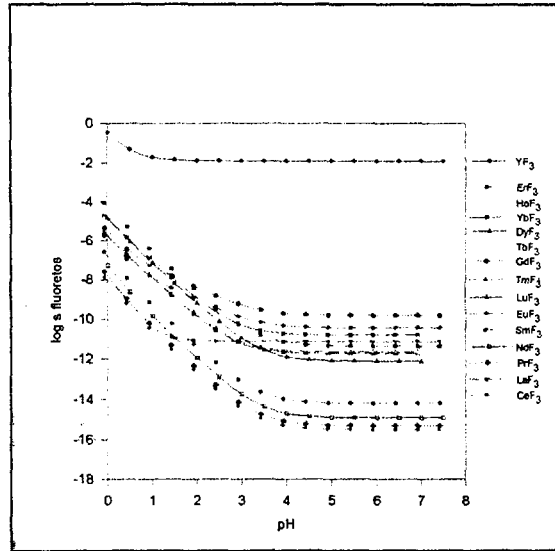


Figura 1: Solubilidad de los fluoruros en función del pH

De esta forma existe una facilidad mayor en disolver el precipitado de fluoruro de itrio, en exceso de reactivo de lo que los demás fluoruros de lantanídeos, conforme puede ser observado en la fig. 1. Para la confección de la fig. 1 la concentración de fluoruro utilizada fué de 0,5M.

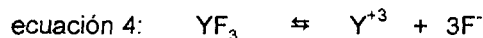
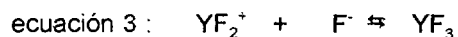
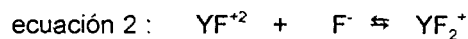
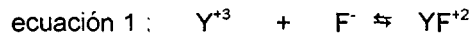
Objetivo

El presente trabajo consiste en procesar la separación química del elemento itrio, en la xenotima, deshecho del procesamiento de la casiterita, para que posteriormente los otros elementos de las tierras raras puedan ser separados en grupos o individualmente, de acuerdo con el interés en cuestión.

Materiales y Métodos

Para la realización de la separación se há optado por un cambio iónico para tener una mejor cinética. La columna fué una jeringa de inyección, de poliestireno, con volumen de 1 ml. La resina utilizada fué catiónica, Dowex 50W - 50-100 mesh, en medio fluorídrico 1M. En este medio la forma predominante del fluoruro de itrio será la neutra (YF_3), no siendo retenido en la resina, mientras los otros elementos de las tierras raras estarán sobre la forma positiva (LnF^{+2}), quedando retenidos en la resina.

En las cuestiones que se siguen tenemos todos los equilibrios posibles del itrio con el fluoruro.



Por medio de las constantes listadas en la tabla II, constatamos que para la mayoría solo existe la ecuación (1) y (4) excepto del lantánio, európio y gadolínio que poseen las ecuaciones (1), (2) y (4).

Para hacer el control de la retención del ítrio fué utilizada una solución de fluoreto de ítrio, 100 ppm en ítrio y 1M en fluoreto, conteniendo trazador de ítrio (^{90}Y). és importante recordar que el ^{90}Y viene del decaimiento del ^{90}Sr y fué utilizado sin separación química, esto és, en equilibrio con ^{90}Sr , por lo tanto la actividad inicial de la solución después de la percolación por la resina catiónica, cae a la mitad, ya que el ^{90}Sr no forma complejos con el fluoreto, quedando retenido en la resina.

Las medidas de las soluciones percoladas fueron hechas en un contador proporcional, del tipo cristal del pozo, con cristal del NaI (TI). Del acuerdo con las medidas los rendimientos fueron de 100%, esto és, el ítrio con la concentración de fluoreto de 1M, quedó totalmente sobre la forma de YF_3 , no quedando retenido.

Después de la certeza de la nó retención del ítrio. fué hecha una solución padrón conteniendo los demás lantanídeos juntamente con ítrio, en HF 1M. La concentración utilizada para cada lantanídeo fué de 20 ppm y la de ítrio de 100 ppm. Estas concentraciones fueron escogidas intentando simular el grado de elementos de las tierras raras encontrados en la xenotima. En todas las soluciones padrón de lantanídeos fueron utilizados padrones de alta pureza (99,9%) de la Fluka AG, Duchs, Switzerland. Después de la percolación, también fué hecho un lavado de resina, con 10 ml de solución de HF 1M y anexado a la solución percolada. En esta solución fué hecha la medida de los lementos de las tierras raras, por titulación complexométrica con EDTA y sulfato de zinc, utilizando como indicador la ditizona. El consumo de sulfato de zinc, há demostrado que apenas el ítrio no quedó retenido en la resina.

Discusión

Con la otimización de la separación del ítrio, uno de los grandes problemas en el procesamiento de la xenotima, puede ser solucionado. El mineral deve recibir un tratamiento químico para ser solubilizado (la mejor forma seria con NaOH, ya que de esta forma los fosfatos pueden ser eliminados). En esta etapa se deve eliminar el tório haciendo precipitación del $\text{Th}(\text{OH})_4$ con control de pH, para que no haya pérdida de los elementos de las tierras raras. A esta solución esenta de elementos radiactivos, se deve aplicar el método propuesto para retirada del ítrio. los elementos de las tierras raras con excepción del ítrio quedarán retenidos en la resina catiónica. La retirada de estos puede ser hecha individualmente o en grupos conforme el interés, bastando que la solución de elución, por ejemplo citrato, tenga ajuste de pH para cada elemento [5].

Bibliografía

- [1] P.Henderson;"Rare Earth Elements Geochemistry".Ed. Elsevier -1984
- [2] Lapido,F.L.;"Depósito de Terras Raras Pitinga-Morro do Ferro e Córrego do Garimpo."-Relatório Interno ao DME-CETEM/CNPQ.
- [3] Gmelin Handbook - C3-pg113-127.
- [4] Armine D.P.;Linda,S.G.;Jean,B.V.C.;"The Fluoride Complexing of Yttrium(III) in aqueous solution"- Journal Phys.Chemistry, vol.65,1961.
- [5] Coelho,G.M.A.;"Análise de Misturas de Lantanídeos por cromatografia de troca iônica e fotocolorimetria contínua com arsenazo III." Tese mestrado, Departamento de Química- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-maio/1990.