

# **Estudo da separação de Disprósio e Hólmio a partir da extração líquido-líquido em regime contínuo**

## **Study of separation of Dysprosium and Holmium from liquid-liquid extraction in continuous regime**

**Renata Maria de Freitas**

Bolsista PCI, Eng. Químico.

**Ysrael Marrero Vera**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

Os elementos terras-raras (ETRs) possuem uma grande aplicabilidade nas indústrias e o seu consumo vem aumentando nos últimos anos, sendo importantes para o desenvolvimento econômico do país. A separação dos ETRs não é simples devido às semelhanças nas propriedades químicas. Desta forma, este estudo está dando prosseguimento a estudos anteriores que visaram de separação de disprósio (Dy) e hólmio (Ho) empregando a técnica de extração por solventes, onde os parâmetros do processo em batelada foram definidos. Este trabalho tem por objetivo definir os parâmetros do processo de extração em regime contínuo, verificar a coerência destes com o que ocorre em escala semi-piloto, além de definir os parâmetros de lavagem também em regime contínuo. Os parâmetros para a extração em regime contínuo obtidos foram razão A/O= 0,45 e 6 estágios, sendo que os resultados obtidos mostraram-se próximos ao observado em escala semi-piloto. As melhores condições de lavagem de Dy em batelada foram em pH= 1,0 e  $[\text{Ho}_2\text{O}_3]= 9,0 \text{ g.L}^{-1}$ . Já os parâmetros para uma lavagem em regime contínuo obtidos foram: A/O= 1,0 e 3 estágios para uma lavagem de completa de Dy.

Palavras chave: elementos terras-raras, extração por solventes, disprósio, hólmio.

### **Abstract**

Rare earth Elements (REEs) have a great deal of applicability in industries and their consumption has been increased in recent years, being important for the country's economic development. The separation of the REEs is not simple due to their similarities in the chemical properties. In this way, this study is continuing to previous studies that aimed the separation of dysprosium (Dy) and holmium (Ho) employing the solvent extraction technique, where the batch process parameters were defined in a previous study. This work aims to define the operational

parameters of the continuous and countercurrent liquid - liquid extraction process and to verify the consistency of these with what occurs on the semi-piloto scale. Additionally, to define the operational parameters of the continuous scrubbing stage. The parameters for the continuous extraction obtained were:  $A/O = 0.45$  and 6 stages, and the results obtained were close to the observed on semi-piloto scale. The best scrubbing conditions of Dy in batch were in  $pH = 1.0$  and  $[Ho_2O_3] = 9.0$  g/L. In addition, the parameters for a continuous scrubbing obtained were:  $A/O = 1.0$  and 3 stages for a complete Dy scrubbing.

Key words: rare-earth elements, solvent extraction, dysprosium, holmium.

## Introdução

Os elementos terras-raras possuem grandes aplicações em diversas áreas devido às suas propriedades químicas. As principais aplicações do disprósio são em ímãs, ligas, reatores nucleares e carros híbridos. Já o hólimio é usado em ímãs, reatores nucleares, em dispositivos médicos e fibra ótica (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). Devido à vasta aplicabilidade na indústria de alta tecnologia e baixa oferta desses recursos, o interesse mundial na obtenção desses elementos vem aumentando (GIESE, 2017).

Os ETRs são encontrados na natureza em minérios como monazita, bastnaesita e xenotima. Para a realização da extração desses elementos nos minério, geralmente é necessário à realização de algumas etapas iniciais de beneficiamento físico, seguido do processamento químico (KIM; OSSEO-ASARE, 2012). Existem diversas metodologias para a separação dos ETR, dentre elas há o processo de hidrometalurgia onde a principal etapa de separação envolve reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso (CIMINELLI, 2007). Para a separação dos ETRs o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), nos últimos anos, vem utilizando os processos hidrometalurgicos, onde este trabalho faz parte dessa linha de pesquisa na qual utiliza-se a técnica de extração por solventes (SX) ou extração líquido-líquido que, de acordo com Zhang, Zhao e Schreiner (2016), é atualmente a tecnologia dominante para a separação e purificação de tais elementos e o seu processo básico inclui as etapas de extração, limpeza/lavagem e re-extração.

As melhores condições de separação do Dy presente em uma mistura de ETRs pesadas foram definidas num estudo anterior, na qual utilizou-se um licor clorídrico na composição:  $[\text{Ho}_2\text{O}_3]= 22,6 \text{ g.L}^{-1}$  e  $[\text{Dy}_2\text{O}_3]= 6,1 \text{ g.L}^{-1}$ . Os melhores parâmetros foram com utilização do P507 (Ácido 2-etilhexil fosfônico mono-2-etilhexil éster) como sistema extratante, pH em torno de 2,0 e concentração de extratante 17% (v/v) (FREITAS; VERA, 2017). Seguidamente, as isotermas de extração foram obtidas a partir de ensaios em batelada, onde foi determinada a razão A/O e número de estágios para a execução do processo de separação Ho/Dy em regime contínuo a partir da metodologia de McCabe-Thiele. A separação por SX desses elementos foi realizada em escala semi-piloto, porém, os resultados obtidos do processo contínuo não mostraram concordância com os obtidos em batelada.

## **1. Objetivos**

O presente trabalho teve por objetivo geral determinar as melhores condições para as etapas de extração e lavagem presentes no processo de separação do Ho/Dy a partir da técnica de SX em regime contínuo.

Desta forma, os objetivos específicos foram:

- Obter as isotermas da etapa de extração de Ho/Dy, a partir do ensaio de extração desses elementos em regime contínuo em escala semi-piloto, para estimar o número de estágios e razão A/O. Realizar o processo de SX em escala semi-piloto e em regime contínuo.
- Definir a composição da solução de lavagem da solução orgânica carregada na etapa de extração.
- Obter as isotermas da etapa de lavagem de Ho/Dy, a partir do ensaio de lavagem desses elementos em regime contínuo em escala semi-piloto, para estimar o número de estágios e razão A/O.

## **2. Material e Métodos**

### **3.1. Extração em regime contínuo**

Os experimentos em regime contínuo em escala semi-piloto foram realizados a partir de uma série de misturadores decantadores de 610 mL (misturador 370 mL e 240 mL decantador) em contracorrente. Isso devido ao fato de, normalmente, a transferência de massa dos íons metálicos presentes na fase aquosa para a orgânica não ocorrer completamente em um contato, precisando de vários contatos. O que também ocorre nas outras etapas, lavagem e re-extração (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). No circuito 1 foi realizado utilizando P507 como sistema extratante, pH= 2, concentração do extratante igual a 17% (v/v), razão A/O= 0,48 e 11 estágios, onde após o estabelecimento do regime permanente, cada um dos estágios (células) representa um ponto de equilíbrio da isoterma de extração entre as concentrações dos metais na fase orgânica e aquosa. As análises quantitativas do ETRs presentes nas soluções aquosas antes (licor) e após (refinado) o contato em cada uma das células foi realizada por espectrometria UV-Vis nos comprimentos de onda 536 nm e 806 nm, para o Ho e Dy, respectivamente. No entanto, antes de analisar o refinado de cada célula, estas foram filtradas em membrana de éster celulose de 0,2 µm. O número de estágios de extração e razão A/O para a extração foram determinados pela aplicação da metodologia de McCabe-Thiele. Diante desses parâmetros definidos, VII Jornada do Programa de Capacitação Institucional - PCI/CETEM - 6 e 7 de 4 novembro de 2018

foi realizado outro circuito de extração de Ho e Dy em escala semi-piloto utilizando P507 como sistema extratante, pH= 2, concentração do extratante igual a 17% (v/v), razão A/O= 0,45 e 6 estágios.

### **3.2. Lavagem em batelada**

Para definir a composição da solução de lavagem, foi necessário verificar a influência de algumas variáveis do processo. Para isso, empregou-se um planejamento fatorial do tipo  $3^2 = 9$  mais 3 ensaios no ponto central, totalizando 12 ensaios, onde as variáveis de processo e seus respectivos níveis estão apresentados a seguir:

- Concentração da solução de lavagem, óxido de hólmio ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )- 5 g.L<sup>-1</sup>; 7 g.L<sup>-1</sup> e 9 g.L<sup>-1</sup>.
- pH da solução de lavagem- 1,0; 1,5 e 2,0.

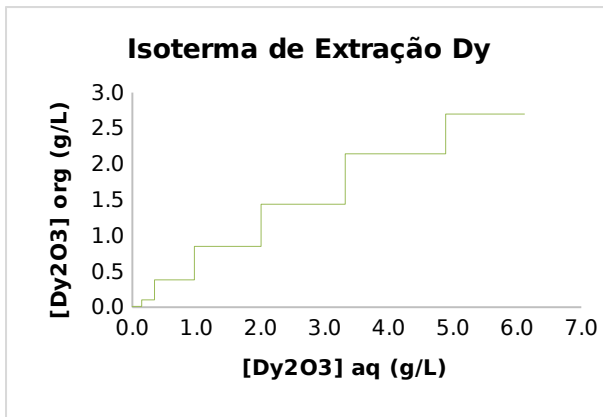
Estes ensaios foram realizados utilizando-se 20 mL de solução de lavagem e a mesma quantidade de orgânico carregado em frascos vedados e sob a agitação durante 20 minutos e em rotação a 270 rpm. Após esse período, o sistema ficou em repouso por 20 minutos e foi filtrado em papel de filtro do tipo 1PS. Também filtrou-se o refinado em membrana de éster celulose de 0,2 µm. As análises quantitativas do ETRs presentes nas soluções aquosas antes e após o contato com o orgânico carregado também foram realizadas por espectrometria UV-Vis nos mesmos comprimentos de onda e as soluções orgânicas foram quantificadas por diferença. Além disso, utilizou-se o software Statistica® para obter os gráficos de Superfície de Resposta e Diagramas de Pareto.

### **3.3. Lavagem em regime contínuo**

Os experimentos de lavagem em regime contínuo em escala semi-piloto foram realizados também a partir de série de misturadores decantadores de 610 mL utilizado os parâmetros definidos a partir procedimento 3.2, um circuito contendo 10 estágios, concentração de  $[\text{Ho}_2\text{O}_3] = 9 \text{ g.L}^{-1}$ , razão A/O=1,5 e pH= 1,0. Da mesma forma que nas isotermas de extração em regime contínuo, foram analisados os refinados de lavagem obtidos antes e após o contato com o orgânico carregado em cada uma das células, obtendo os estágios de equilíbrio e definindo a razão A/O e estágios pelos diagramas de McCabe-Thiele.

## **3. Resultados e Discussão**

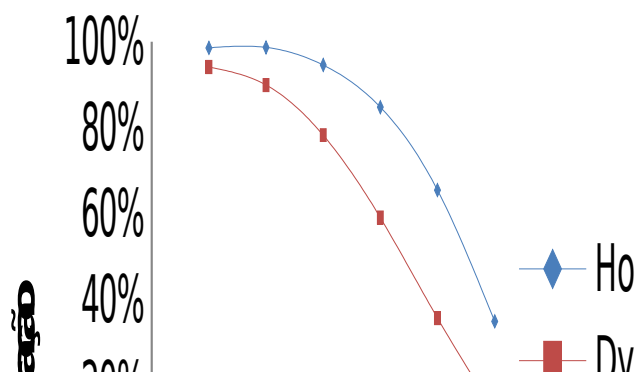
### **4.1. Extração em regime contínuo**



As isotermas de extração de Ho e Dy, a partir dos ensaios de extração em regime contínuo e escala semi-piloto, encontra-se na Figura 1.

**Figura 1:** Isotermas de extração de Ho e Dy, respectivamente, obtidas pelo circuito 1 em escala semi-piloto.

De acordo com as isotermas representadas pela Figura 1, em um processo de extração de Ho e Dy em planta semi-piloto, são necessários 6 estágios de extração e razão A/O de 0,45 para extrair 100% de Ho e 98% de Dy a partir de um licor clorídrico sintético de ETRs em pH 2,0 e concentração de extratante P507 17% v/v. Baseado nesses resultados, o circuito 2 foi processado nessas condições e o percentual de extração de Ho e Dy no decorrer do circuito encontram-se representados na Figura 2.

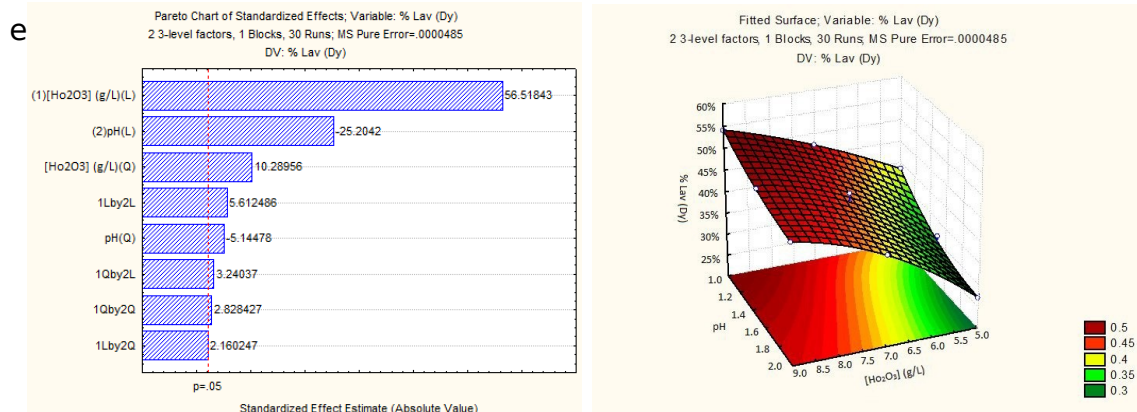


**Figura 2:** Extração de Ho e Dy por célula no circuito 2 de extração em escala semi-piloto.

A partir desse segundo circuito foi extraído 98,5% do Ho e 94,1% do Dy com um fator de separação igual a 4,24. No refinado de extração, o Dy foi obtido com 54% de pureza e no orgânico carregado o Ho foi obtido com 78% de pureza.

## 4.2. Lavagem em batelada

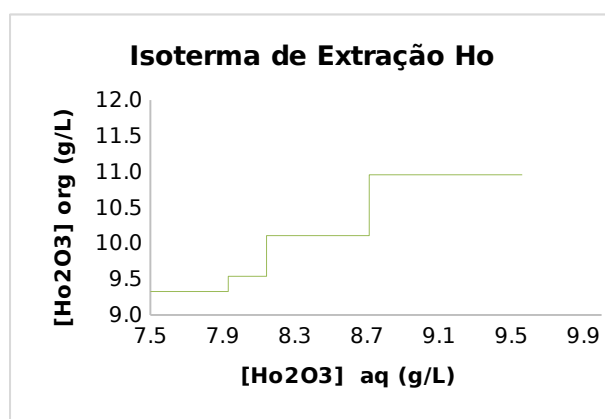
Os resultados do estudo de separação Ho/Dy na etapa de lavagem estão



**Figura 3:** Gráficos de Diagrama de Pareto e Superfície de Resposta, respectivamente, para os efeitos da concentração de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e pH na % lavagem de Dy.

Avaliando os resultados da lavagem do Dy, onde este constitui uma impureza no orgânico, utilizando a solução de lavagem em diferentes concentrações e níveis de pH, verifica-se no Diagrama de Pareto, Figura 3, que a concentração do extratante apresenta efeito positivo sobre a lavagem de Dy, enquanto o pH apresenta efeito negativo na lavagem de Dy. Esse resultado condiz com a superfície de resposta (Figura 3), já que as maiores lavagens de Dy são obtidas em concentrações maiores da solução de lavagem e níveis de pH menores.

## 4.3. Lavagem em regime contínuo



As isotermas de lavagem de Ho e Dy, a partir dos ensaios de extração em regime contínuo e escala semi-piloto, encontra-se na Figuras 4. A fim de obter o maior percentual de lavagem do elemento mais leve (Dy), este processo foi realizado em  $[\text{Ho}_2\text{O}_3]= 9 \text{ g.L}^{-1}$  e  $\text{pH}= 1,0$ . Onde o Ho foi extraído da fase aquosa para a orgânica enquanto o Dy

foi lavado da fase orgânica para aquosa.

**Figura 4:** Isoterma de extração Ho e lavagem Dy, respectivamente, a partir do circuito 3 em escala semi- piloto.

A partir das isotermas representadas pela Figura 4, em um processo de extração de Ho e Dy em planta semi-piloto, são necessários 3 estágios de lavagem e razão A/O de 1,0 para lavar 100% de Dy, extraindo 17% de Ho da solução de lavagem.

#### **4. Conclusão**

A partir desse estudo foi possível definir a razão A/O e o número de estágios necessários para realizar a extração líquido-líquido em regime contínuo do par hólmio e disprósio onde os resultados mostraram-se próximos aos obtidos em um processo de extração em regime contínuo em escala semi-piloto. Visto que aplicando a metodologia de McCabe - Thiele, espera-se que com a utilização de 6 estágios de extração e uma razão A/O de 0,45 seja possível obter extrair 100% de Ho e 98,0% de Dy, sendo que nos experimentos extraiu 98,5% de Ho e 94,1% de Dy.

Os melhores parâmetros de lavagem de Dy utilizando uma solução de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  também foram determinados, onde a maior lavagem do Dy ocorre em concentração mais elevadas de solução de lavagem e em níveis mais baixos de pH, que no presente estudo foram em  $[\text{Ho}_2\text{O}_3]$  igual a  $9,0 \text{ g.L}^{-1}$  e pH igual a 1,0. Baseado nesses resultados, as isotermas do processo de lavagem foram obtidas a fim de lavar todo o Dy presente na fase orgânica. Para isso, é necessário realizar um processo contínuo contendo 3 estágios de lavagem e razão A/O igual a 1,0. Por fim, as próximas etapas do estudo serão a verificação se esses parâmetros realmente são condizentes com o que ocorre num processo contínuo e a execução do processo de extração e lavagem juntas em escala semi-piloto.

#### **5. Agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelos recursos e materiais disponibilizados, ao supervisor Ysrael Marrero Vera pela dedicação e orientação a equipe de técnicos e bolsistas pela ajuda e contribuições realizadas ao trabalho.



## 6. Referências Bibliográficas

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. **Separation hydrometallurgy of rare earth elements**. 1.ed. Springer International Publishing, 2016.

GIESE, E. C. **Tendências europeias para o uso dos recursos de Terras-Raras**. CETEM/ MCTIC, Rio de Janeiro, 2017.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**. v. 113-114, p. 67-78, 2012.

CIMINELLI, V. S. T. **Hidrometallurgia**. In: Fernandes, F. R.(Ed); Matos, G. M. M. (Ed.); Castilhos, Z. C.(Ed.); Luz, A. B.(Ed.). **Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM, p. 157-174, 2007.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. CRC press, Boca Raton, FL, USA, 2005.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. **Obtenção de disprósio presente uma mistura de terras raras pesadas empregando a técnica de extração por solventes**. In: XXV Jornada de Iniciação Científica- CETEM, 2017, Rio de Janeiro. **Anais XXV Jornada de Iniciação Científica- CETEM, 2017.**