

# ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE DISPRÓSIO ORIGINÁRIO DE XENOTIMA A PARTIR DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE: ETAPAS DE LAVAGEM DE TÉRPIO EM REGIME CONTÍNUO E REEXTRAÇÃO DE DISPRÓSIO EM BATELADA.

## STUDY OF SEPARATION OF DYSPROSIUM ORIGINATED FROM XENOTIME USING SOLVENT EXTRACTION: TERBIUM CONTINUOUS SCRUBBING AND DYSPROSIUM BATCH STRIPPING STEPS.

**João Marcos Batista do Nascimento**

Aluno de Graduação de Engenharia Química 7º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: outubro de 2017 a junho de 2020

joaombn97@gmail.com

**Ysrael Marrero Vera**

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

### RESUMO

O presente estudo é uma continuação de trabalhos anteriores, cujo esforço combinado se destina a criar um método de separação do disprósio (Dy) encontrado em minerais de xenotima. Em trabalhos anteriores se definiram as condições das etapas de extração e parte da etapa de lavagem de térbio (Tb). Os objetivos deste trabalho foram definir as condições da lavagem do Tb em regime contínuo e começar o estudo da etapa de reextração do disprósio (Dy) em batelada. Uma isoterma de lavagem de Tb foi obtida a partir de ensaios em batelada, nas condições definidas previamente para encontrar o número de estágios teóricos e a razão volumétrica das fases aquosa e orgânica (A/O) adequados para alcançar a lavagem de Tb, com a menor lavagem ou maior extração de Dy; 7 estágios numa Razão A/O = 2 se mostraram adequados para uma remoção completa do Tb presente na fase orgânica. Ensaios em regime contínuo de extração e lavagem de Tb em escala piloto foram conduzidos sob essas condições. Os resultados apontaram lavagem de 100% do Tb e 41% do hólmio (Ho) da fase orgânica e extração de 65% do Dy presente na solução de lavagem. A partir dessa fase orgânica livre de Tb, experimentos para reextração de Dy em batelada foram conduzidos variando pH da solução de reextração entre 0,5; 1,0 e 1,5 e as concentrações de Ho avaliadas foram 3,2; 4,8 e 6,4 g/L. Os resultados destes ensaios mostraram que nenhuma das condições avaliadas se mostrou satisfatória para reextrair o Dy. Futuramente continuaremos o estudo da etapa de reextração do Dy em batelada.

**Palavras-chave:** Extração por Solvente, Lavagem Térbio, Reextração Disprósio, Hólmio.

### ABSTRACT

The present study continues previous works, which goals to create the necessary proceedings to separate dysprosium (Dy) found in xenotime minerals. The extraction of Dy and part of the terbium (Tb) scrubbing steps were defined at the former ones; the current research goals then to determine the continuous scrubbing steps. A Tb scrubbing isotherm batch experiment was carried in order to build an equilibrium curve – necessary to find the number theoretical stages to run the continuous experiment and adequate ratio of phases – varying the volumetric proportion between aqueous and organic phase (A/O Ratio); the best suited condition is the one that scrubs Tb the most and extracts the most or scrubs the less of Dy; results pointed that 7 scrubbing stages at an A/O Ratio = 2 were the fittest conditions, capable of fully scrubbing the  $[Tb]_{org.}$ . A pilot-scale continuous scrubbing experiment, were thus conducted; a scrubbing of 100% and 41%, respectively, of  $[Tb]_{org.}$  and organic holmium ( $[Ho]_{org.}$ ) were achieved, an extraction of 65%  $[Dy]_{aq.}$  was also yielded. With this now terbium-free organic phase, stripping batch experiments were carried over to scrub Dy away from the organic; the pH variable was set as 0.5, 1.0 and 1.5 and  $[Ho]_{aq.}$  was set 3.2; 4.8 and 6.4 g/L, without yielding satisfactory results. New stripping experiments will then be carried.

**Keywords:** Solvent Extraction, Terbium Scrubbing, Dysprosium Stripping, Holmium.

## 1. INTRODUÇÃO

Em um futuro próximo, o Brasil pode aumentar o consumo de elementos de terras-raras (ETR) em virtude do aumento da produção de energia a partir de fontes renováveis, como por exemplo, a energia eólica <sup>[1]</sup>. Os sistemas que convertem energia eólica em energia elétrica (geradores de energia eólica ou aerogeradores) são compostos por um ímã permanente que inclui em sua composição elementos terras-raras leves (praseodímio e neodímio) e também alguns médios e pesados, como disprósio, térbio e samário <sup>[2]</sup>.

No Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) estamos trabalhando com objetivo de produzir soluções contendo terras-raras pesadas e separar a fração rica em disprósio como subsídio à produção de ímãs que demandam performance sob altas temperaturas, como aqueles presentes em motores de carros elétricos e turbinas geradoras de energia eólica.

O estudo da separação e obtenção de disprósio está sendo realizado em 3 etapas: 1) etapa de extração do disprósio, 2) etapas de lavagem do térbio da solução orgânica e 3) uma etapa de reextração do disprósio. No primeiro trabalho, a etapa de extração foi definida <sup>[3]</sup>: extratante e sua concentração; meio ácido e o pH da solução de alimentação. Subsequentemente, definiu-se o número de estágios para essa extração em regime contínuo e posteriormente as condições ótimas para realizar a etapa de lavagem do térbio: pH e excesso de  $[Dy]_{aq}$ . <sup>[4]</sup>. Neste trabalho falar-se-á das etapas que se seguiram, a enumerar: a correção do pH ótimo definido para a solução de lavagem; a isoterma de lavagem em batelada para definir-se o número de estágios e a razão A/O do experimento de lavagem em regime contínuo, experimentos de reextração de disprósio conduzidos com o licor orgânico produzido na planta em escala piloto das etapas de extração e lavagem.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo foram: otimizar as condições da etapa de lavagem do térbio; definir o número de estágios e a razão A/O no experimento de lavagem em regime contínuo; gerar um licor orgânico carregado, integrando etapas de extração e lavagem de térbio; com esse orgânico, definir as condições ótimas para a reextração e obtenção do disprósio.

## 3. METODOLOGIA

A interpolação gráfica foi feita usando o *software Statistica*, ao qual os dados do experimento em batelada foram inseridos e uma superfície de resposta gerada. O ponto ótimo estipulado seria aquele que combinasse um alto fator de separação ( $\beta$ ) entre disprósio e térbio, com um alto teor de lavagem do Tb (%Lavagem Tb).

A isoterma de lavagem foi obtida a partir de ensaios em batelada, variando as proporções entre fase aquosa e orgânica (Razão A/O) de um máximo de 8 até um mínimo de  $\frac{1}{8}$ ; cada razão seguinte sendo metade do valor da anterior, totalizando sete condições. Uma solução clorídrica contendo 1,56 g/L de  $Dy_2O_3$  em pH 0,83 foi preparada, em acordo com resultados prévios e da otimização por interpolação <sup>[4]</sup>; a fase orgânica utilizada foi aquela produzida no experimento de regime contínuo de extração, cuja composição era de 1,04 g/L de  $Tb_4O_7$ , 1,52 g/L  $Dy_2O_3$  e 14,28 g/L  $Ho_2O_3$ .

Nos testes para a obtenção da isoterma de extração, as duas fases foram postas em contato direto em sete funis de separação, com 30 mL fixos da fase aquosa, variando o volume da fase orgânica de 3,75mL até 240 mL. Os funis foram agitados por 30 min a 300 RPM numa mesa agitadora. Após a mistura e desagregação das fases, a fase aquosa foi filtrada por um filtro de papel de celulose e depois a vácuo numa membrana de nitrato de celulose, com tamanho de poro de 0,22  $\mu m$ . Os ensaios foram feitos em duplicata e a temperatura ambiente. Os refinados foram analisados quanto ao pH e concentrações de Dy, Tb e Ho. As concentrações dos ETR na fase orgânica foram calculadas por balanço de massa, conforme a Eq. (1). As concentrações de Dy e do Ho foram determinadas por espectrofotometria UV – Vis, onde a absorbância do Dy foi medida em 806 nm e a do Ho em 641 nm, ambas em cubetas de quartzo de 50 mm. A concentração do

Tb foi determinada através de Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e o teor total de terras-raras foi determinado por titulação volumétrica com EDTA, usando-se indicador de xilenol laranja.

Com a curva de equilíbrio de lavagem obtida, o número de estágios e a razão A/O requeridos para lavagem máxima de térbio foram determinados, aplicando-se o Método de McCabe – Thiele. Uma planta de lavagem, com o número de estágios e razão A/O definidas, foi posta em operação e uma fase orgânica carregada de ETR foi gerada. Alíquotas da fase aquosa foram retiradas de cada célula, para determinar a concentração em fase orgânica dos ETR, de acordo com a equação de balanço de massa Eq. (2).

$$[M]_o = \frac{A}{O} ([M]_{aq}^i - [M]_{aq}^{eq}) \quad (1)$$

$$[M]_o^N = \frac{A}{O} ([M]_{aq}^{N+1} - [M]_{aq}^N) + [M]_o^{N-1} \quad (2)$$

Na Eq. (1),  $[M]_{aq}^i$  e  $[M]_{aq}^{eq}$  são as concentrações inicial e no equilíbrio, nessa ordem, de um determinado ETR. Na Eq. (2),  $[M]_o^N$  e  $[M]_o^{N-1}$  são as concentrações de um determinado ETR na fase orgânica nas células N e N-1, respectivamente. Os termos  $[M]_{aq}^N$  e  $[M]_{aq}^{N+1}$  são as concentrações de um determinado ETR na fase aquosa nas células N e N+1.

Ensaio de reextração de disprósio em batelada foram então conduzidos, testando duas variáveis: concentração de hólmio e pH da solução. As concentrações de  $Ho_2O_3$  foram definidas em 3,18; 4,77 e 6,36 g/L, cujos valores correspondem a 7, 60% e 113% de excesso à concentração de disprósio, em base molar, presente na fase orgânica carregada. O pH nos ensaios foram definidos com base nos experimentos prévios que sugeriram que a investigação fosse conduzida em pHs fortemente ácidos, Os pHs 0,5; 1,0 e 1,5 foram escolhidos.

Nos ensaios de reextração usou-se o orgânico carregado produzido na planta integrada de extração e lavagem. O volume usado de cada fase foi de 30 mL e foram contatadas em pequenos frascos de vidro, nas mesmas condições de agitação dos experimentos da isoterma de lavagem, e também separados da mesma forma. Os ensaios foram feitos combinando cada um dos valores das duas variáveis, gerando 9 condições diferentes. Eles foram feitos em triplicata - exceto o ponto central, que foi feito em nonaplicata -, totalizando 33 ensaios. Nos ensaios de reextração se determinou o % de lavagem ou extração de Ho e o % de lavagem do Dy, Eqs. (3) e (4). As concentrações dos ETR em fase orgânica foram determinadas pela Eq. (1), bem como o fator de separação ( $\beta_{Ho/Dy}$ ) entre os dois elementos, descrito pela Eq. (5).

$$\%Lavagem(Dy\text{ou}Ho) = \frac{[M]_o^i - [M]_o^{eq}}{[M]_o^i} \times 100 \quad (3)$$

$$\%Extração(Ho) = \frac{[Ho]_{aq}^{solrex} - [Ho]_{aq}^{eq}}{[Ho]_{aq}^{solrex}} \times 100 \quad (4)$$

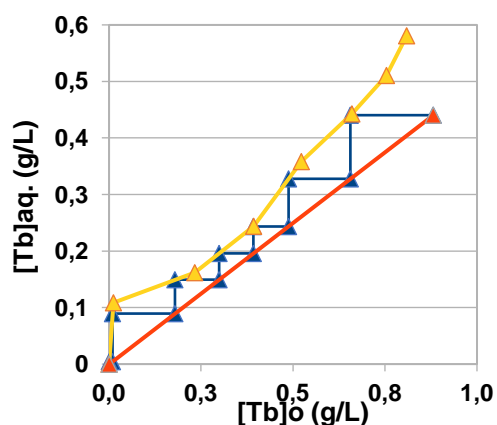
$$\beta_{\frac{Ho}{Dy}} = \frac{D_{Ho}}{D_{Dy}} = \frac{\frac{[Ho]_{aq}^{eq}}{[Ho]_o^{eq}}}{\frac{[Dy]_{aq}^{eq}}{[Dy]_o^{eq}}} \quad (5)$$

Na Eq. (3)  $[M]_o^i$  e  $[M]_o^{eq}$  são as concentrações de Dy ou Ho no orgânico carregado antes e depois (no equilíbrio) da lavagem. Na Eq. (4)  $[Ho]_{aq}^{solrex}$  e  $[Ho]_{aq}^{eq}$  são as concentrações inicial e final de Ho na solução de reextração. Na Eq. (5),  $D_{Dy}$  e  $D_{Ho}$  são os coeficientes de distribuição de Dy e Ho, respectivamente;  $[Dy]_{aq}^{eq}$ ,  $[Dy]_o^{eq}$ ,  $[Ho]_{aq}^{eq}$  e  $[Ho]_o^{eq}$  são as concentrações de Dy e Ho no equilíbrio nas fases aquosa e orgânica.

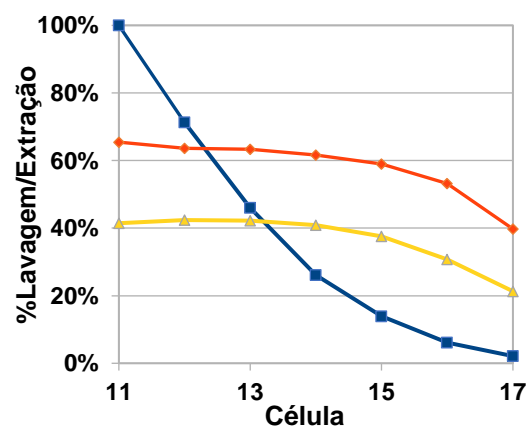
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos de lavagem de térbio em batelada, conforme apresentado em trabalhos anteriores, mostraram condições que renderam excelentes resultados para %Lavagem de Tb ou para o fator de separação ( $\beta$ ), mas nunca para os dois ao mesmo tempo. Sendo assim, para achar uma condição adequada, se procurou por um intermediário, que fosse satisfatório nos dois quesitos, usando interpolação gráfica na superfície de resposta gerada pelo experimento. Ficou definido então, que a condição que melhor atenderia ao experimento seria uma com pH 0,83 e 1,56g/L Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O gráfico da Figura 1A mostra a isoterma de lavagem para o térbio (curva superior). Os eixos x e y, representam, respectivamente, as concentrações de Tb em fase orgânica e em fase aquosa (refinado), quando o sistema de lavagem está em equilíbrio químico. A reta de operação (reta inferior à isoterma de lavagem) é dada pelos valores de concentração teóricos de Tb, das duas fases, na entrada e saída da planta. O número de estágios é dado pelo número de “degraus” formados pelas intercepções de linhas horizontais e verticais traçadas entre a isoterma de lavagem e a linha de operação. A Figura 1B mostra os resultados experimentais da lavagem depois de aplicar as condições testadas em bancada para uma planta piloto de lavagem, integrada a de extração.



**Figura 1A.** Isoterma de lavagem de Tb obtida em batelada com o objetivo de definir as condições da lavagem de Tb em regime contínuo.



**Figura 1B.** Lavagem acumulada de Tb (quadrados azuis) e Ho (triângulos amarelos), extração acumulada de Dy (losangos vermelhos).

De acordo com o diagrama de McCabe – Thiele, na Figura 1A, em 7 estágios teóricos de lavagem, usando uma razão A/O = 2, é possível lavar 99,9% de Tb (note o sétimo estágio bem pequeno ao canto). A planta integrada de extração mais lavagem de Tb foi feita sob as condições de extração predefinidas anteriormente <sup>[3]</sup> e as condições da lavagem definidas em um trabalho anterior <sup>[4]</sup> e neste trabalho. Conforme mostra a Figura 1B, as lavagens de Tb e Ho foram de 100% e 41,47%, respectivamente; 65,45% do Dy presente na solução aquosa de lavagem foi extraído, a razão A/O experimental, sujeita a variações ao longo do experimento, diferiu em menos de 0,1% da teórica. As concentrações de disprósio e hólmio na fase orgânica lavada foram determinadas por balanço de massa, a saber: 2,94 g/L de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5,89 g/L de Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Com esse orgânico livre de Tb, experimentos de reextração de Dy foram conduzidos para se separar Dy e Ho. É comum - e esse foi o caso - de se adicionar Ho à solução de reextração, a fim de favorecer a transferência do Dy da fase orgânica para a aquosa, a partir da troca do primeiro pelo último. A lógica dessa técnica reside em dois pontos: o princípio de Le Châtelier, o qual prevê que colocando Ho na fase aquosa se inibe a migração de Ho vindo da fase orgânica; os complexos de Dy-P507 são ligeiramente menos estáveis que os de Ho-P507, devido a sua menor razão carga/raio <sup>[1]</sup>, que favorece a substituição dos complexos de Dy pelos de Ho. O pH também

foi usado como variável independente nesta investigação pois ele influencia os coeficientes de distribuição (D) dos dois elementos, mas não necessariamente em iguais proporções, levando às variações no fator de separação ( $\beta$ ) entre os dois.

A Tabela 1 mostra os resultados do experimento de reextração em batelada, variando o excesso de  $[Ho]_{aq}^i$  em relação à  $[Dy]_o^i$  e o pH. Ela apresenta os resultados dos ensaios, em termos de fator de separação, %Lavagem de Dy e %Extração de Ho

**Tabela 1.** Resultados dos ensaios de reextração de disprósio da fase orgânica com soluções de diferentes pH e  $[Ho_2O_3]$ .

$[Ho_2O_3]$ g/L	pH	Extração Ho (%)	Lavagem Dy (%)	$\beta_{Ho/Dy}$	$[Ho]_{aq.}$ (g/L)	$[Dy]_{aq.}$ (g/L)
3,18	0,5	17,2 ± 2,6	30,5 ± 1,7	1,1 ± 0,1	2,64 ± 0,08	0,90 ± 0,07
3,18	1,0	92,1 ± 4,6	8,4 ± 0,5	3,2 ± 0,6	0,25 ± 0,03	0,25 ± 0,02
3,18	1,5	100,0 ± 0,0	3,3 ± 0,1	infinito	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,00
4,77	0,5	33,5 ± 2,7	36,2 ± 0,4	1,3 ± 0,1	3,18 ± 0,13	1,06 ± 0,02
4,77	1,0	87,3 ± 0,3	12,5 ± 0,4	2,4 ± 0,2	0,61 ± 0,01	0,37 ± 0,01
4,77	1,5	96,7 ± 0,6	5,8 ± 0,8	4,1 ± 0,3	0,16 ± 0,00	0,17 ± 0,01
6,36	0,5	34,8 ± 0,3	37,0 ± 0,6	1,1 ± 0,1	4,16 ± 0,02	1,09 ± 0,03
6,36	1,0	82,4 ± 0,7	17,3 ± 0,3	2,1 ± 0,2	1,13 ± 0,05	0,51 ± 0,01
6,36	1,5	92,5 ± 0,4	12,2 ± 1,5	3,4 ± 0,5	0,48 ± 0,02	0,36 ± 0,05

Os resultados dos ensaios de reextração de disprósio em batelada não revelaram nenhuma condição na qual as próximas etapas do projeto poderiam ser realizadas: com altos  $\beta$  e %Extração Dy; todas, invariavelmente, faltaram com uma ou com as duas. Dessa forma, novos experimentos devem ser feitos, onde se especula que o caminho a se seguir é o de diminuir os pHs e/ou aumentar o excesso de  $[Ho]_{aq}^i$ .

## 5. CONCLUSÕES

No estudo realizado, se pôde redefinir o pH ótimo para a operação em regime contínuo de lavagem de Tb, bem como as demais variáveis ainda não estipuladas, obtidas a partir da isoterma de lavagem. Realizando o experimento em regime contínuo, de acordo com as condições estabelecidas, gerou-se um licor orgânico livre térbio, o qual foi usado para experimentos de reextração de disprósio, cujo objetivo era o de separar Dy e Ho. Nas condições estudadas não foram encontrados resultados promissores e uma outra investigação, usando novas condições, deve ser conduzida. Em trabalhos futuros continuaremos o estudo da etapa de reextração do Dy em batelada.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao meu orientador Ysrael Marrero Vera e à bolsista de mestrado Izabel Nunes Ivancko.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras/ Francisco Eduardo Lapido-loureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013. 216: II.

GUPTA, C.K; KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.

NASCIMENTO, J. M. B., VERA, Y. M. Estudos preliminares da separação de disprósio originário de xenotima a partir da extração por solventes. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 26. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. 5p.

NASCIMENTO, J. M. B.; VERA, Y. M. Study for separation of dysprosium originated from xenotime using solvent extraction: continuous solvent extraction and scrubbing. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.