

ESTUDO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE DISPROSIO E HÓLMIO COM O EXTRATANTE ORGANOFOSFÔNICO P507

STUDY OF THE CHEMICAL EQUILIBRIUM OF SOLVENT EXTRACTION OF HOLMIUM AND DYSPROSIUM USING THE ORGANOPHOSPHONIC EXTRACTANT P507

Paloma de Albuquerque Maranhão Gonçalves

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 7º período, UFRJ

Período PIBIC: setembro de 2024 a julho de 2025

palomadealbuquerque@icloud.com

Marcelo de Luccas Dourado

Orientador, Engenheiro Químico, M.Sc.

mdourado@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o equilíbrio químico da extração por solvente (SX) de disprósio e hólmio utilizando o extratante organofosforado P507. Estudou-se a influência do pH e da concentração inicial do extratante sobre a extração e a seletividade entre os íons metálicos. Os experimentos foram conduzidos em batelada, com controle do pH e análise das concentrações metálicas por espectrofotometria UV-Vis. Observou-se que o aumento do pH e da concentração de P507 favoreceu a extração de ambos os metais com maior seletividade para o Ho. As constantes aparentes de equilíbrio foram estimadas por modelagem matemática e obteve-se $K_{Ho} = 28,40$ e $K_{Dy} = 13,49$. Os valores obtidos indicaram maior estabilidade dos complexos de Ho. A simulação das isotermas reforçou esse comportamento, além de sugerir possível ocorrência do efeito *crowding-out* do Dy.

Palavras chave: Modelagem, simulação, extração por solvente, disprósio, ímãs permanentes.

ABSTRACT

This study evaluated the chemical equilibrium of the solvent extraction (SX) of dysprosium and holmium using the organophosphonic extractant P507. The influence of pH and the initial extractant concentration on the extraction and metal ion selectivity were investigated. The experiments were conducted in batch mode, with pH control and analysis of metal concentrations by UV-Vis spectrophotometry. It was observed that increasing the pH and the P507 concentration favored the extraction of both metals with greater selectivity for Ho. The apparent equilibrium constants were estimated through mathematical modeling, yielding $K_{Ho} = 28.40$ and $K_{Dy} = 13.49$. These values indicated higher stability of Ho complexes. The isotherms simulation reinforced this behavior and also suggested a possible crowding-out effect of Dy.

Keywords: Modeling, simulation, solvent extraction, dysprosium, permanent magnets.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETR) são o conjunto dos 17 elementos químicos e que são essenciais para consolidação da transição energética no cenário tecnológico atual. Nesse contexto, destacam-se os magnéticos (praseodímio, neodímio, tório e disprósio), cujos óxidos são empregados na formulação de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) usados em veículos automotores elétricos.

Para a obtenção de soluções aquosas puras dos ETR magnéticos, o processo atualmente usado é a SX, a qual se baseia na transferência seletiva de íons metálicos de um licor para uma fase orgânica, contendo um extratante (princípio ativo).

O mecanismo da separação dos ETR por SX ocorre via troca catiônica, no qual os íons metálicos presentes na fase aquosa reagem com o extratante, resultando na formação de complexos organometálicos na fase orgânica e na liberação de prótons para a fase aquosa (XIE et al., 2014). A reação pode ser representada pela Eq. 1:



na qual as barras indicam que o composto está na fase orgânica; M, um ETR; $(RH)_2$, o extratante; e $MR_3(RH)_3$, o complexo metálico formado. Embora o mecanismo de separação desses metais já seja conhecido, os detalhes operacionais dessas operações são mantidos em sigilo por segredo industrial (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005).

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo estudar o equilíbrio químico proposto na Eq. 1. O estudo foi realizado tendo como referência o corte Ho/Dy e utilizando um extratante catiônico comercial P507. Além disso, o sistema pode ser facilmente quantificado por espectrofotometria UV-Vis e é representativo da produção de óxido de Dy para fabricação de ímãs de NdFeB, usados em turbinas eólicas, motores de carros elétricos, dentre outras várias aplicações tecnológicas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar o equilíbrio químico da extração por solvente dos íons Dy^{+3} e Ho^{+3} utilizando o extratante organofosfônico P507.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

O extratante P507 (ácido 2-etyl hexil fosfonico mono 2-etyl hexil éster) foi diluído em isoparafina alifática 17/21 (Ypiranga, Brasil). As soluções aquosas de ETR foram obtidas pela dissolução dos óxidos metálicos em HCl P.A. (37%). O pH foi ajustado com NH₄OH P.A. (28%).

3.2. Métodos Experimentais

Os ensaios de extração por solvente foram conduzidos em um reator de vidro, no qual adicionou-se volumes iguais das fases aquosa e orgânica. A mistura foi submetida à agitação mecânica por 5 minutos, a 1000 rpm e, em seguida, manteve-se o sistema em repouso por 3 minutos até a completa separação das fases. Alíquotas da fase aquosa foram coletadas para análise química e determinação do pH, e outras da fase orgânica, visando manter constante a proporção volumétrica entre as fases. Após a coleta da amostra, o pH da fase aquosa foi ajustado à nova condição experimental e o procedimento foi repetido. Nos ensaios com variação de pH, utilizou-se 400 mL de cada fase e nos ensaios com variação da concentração de extratante, 25 mL de cada fase em triplicatas.

As concentrações de disprósio e hólmio nas amostras aquosas foram determinadas por espectrofotometria em UV-Vis e a acidez de equilíbrio, por titulação com solução padronizada de NaOH. O teor de metais presentes na fase orgânica foi calculado por balanço de massa (Eq. 2). O percentual de extração (Eq. 3), o coeficiente de distribuição (Eq. 4) e a concentração do extratante no equilíbrio (Eq. 5) também foram calculados.

$$\bar{C} = (C_o - C) \cdot (V_{aq}/V_{org}) \quad (2)$$

$$E = (\bar{C} \cdot V_{org}) / (C_o \cdot V_{aq}) \quad (3)$$

$$D = \bar{C} / C \quad (4)$$

$$[(\overline{RH})_2] = [(\overline{RH})_2]_0 - 3 \cdot [\bar{C}]_{\text{total}} \quad (5)$$

Nas Eq. 2-5, as barras denotam as grandezas associadas à fase orgânica; C, a concentração de metal no equilíbrio; o volume de fase aquosa; V_{org}, o volume de fase orgânica; e o subscrito 0, a condição inicial.

3.3. Otimização e Validação das Constantes Aparentes de Equilíbrio

Com o objetivo de determinar as constantes de equilíbrio, as Eqs. 6 e 7 foram implementadas no Excel e resolvidas numericamente usando a função *solver*. Os dados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, usando o percentual de extração como a função objetivo.

$$K = \frac{[\overline{MR}_3(RH)^3]}{[M^{+3}][(\overline{RH})_2]^3} \quad (6)$$

$$E_{\text{calc}} = \frac{K [M^{+3}] [(\overline{RH})_2]^3}{[H^+]^3 C_o} \quad (7)$$

onde C₀ corresponde a concentração inicial do metal no licor.

Em seguida, a capacidade preditiva do modelo foi avaliada por meio de um ensaio de validação. Para tanto, foram construídas isotermas de equilíbrio a partir de ensaios de SX realizados em triplicatas e variando-se a razão A/O. Com as constantes aparentes de equilíbrio otimizadas, as isotermas foram simuladas em função da concentração de metal na fase orgânica e a concentração residual de metal na fase aquosa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito do pH

Como ilustrado na Figura 1a, os percentuais de extração de Ho e Dy aumentaram com o pH. De acordo com Eq. 1, a elevação do pH implica no deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação do complexo metálico na fase orgânica (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005). Esse efeito está associado à desprotonação do extratante em pH mais elevados, aumentando a concentração de ligantes de modo a favorecer a complexação com os íons metálicos e sua transferência para a fase orgânica (WILSON et al., 2014).

Além disso, foi observado que o Ho foi extraído preferencialmente em relação ao Dy na faixa de pH entre 0 e 1,50 (Figura 1b). A seletividade pode ser atribuída a diferenças nas propriedades fisico-químicas desses íons, como os raios iônicos e características ácido-base (XIE et al., 2014). O Ho, por possuir um raio iônico menor e, consequentemente, maior densidade de carga em comparação ao Dy, apresenta um maior caráter de ácido duro, resultando em uma maior interação eletrostática com os grupos oxigenados do P507, de caráter básico duro (ATKINS & JONES, 2011). Em contrapartida, o

Dy possui uma nuvem eletrônica mais facilmente polarizável, o que reduz sua afinidade pelo extratante e justificaria sua menor eficiência de extração nas condições estudadas (AGARWAL & SAFARZADEH, 2020).

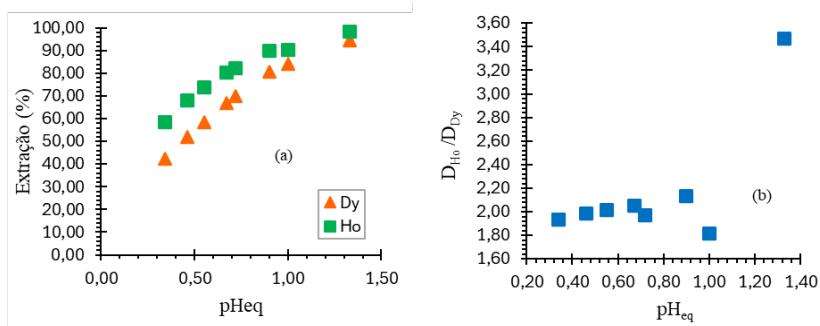


Figura 1: Efeito do pH sobre a extração dos metais (a) e Fator de separação em função do pH (b) (Condições experimentais: $[Dy] = 5,40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $[Ho] = 18,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(RH)_2]_0 = 0,44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, A/O = 1).

4.2. Efeito da Concentração do Extratante

De forma análoga, foi observado que o percentual de extração de ambos os metais aumentaram com o aumento da concentração inicial de extratante (Figura 2a). De acordo com a Eq. 1, o aumento da quantidade inicial de extratante desloca o equilíbrio químico no sentido de formação dos complexos metálicos, justamente por conter uma maior quantidade de grupos fosfônicos, responsáveis pelas interações com os íons metálicos.

Além disso, o aumento da concentração de extratante também aumentou a seletividade entre esses íons (Figura 2b). Tal comportamento poderia ser atribuído à menor saturação da fase orgânica, que permitiria a complexação preferencial de espécies com maior afinidade pelo extratante.

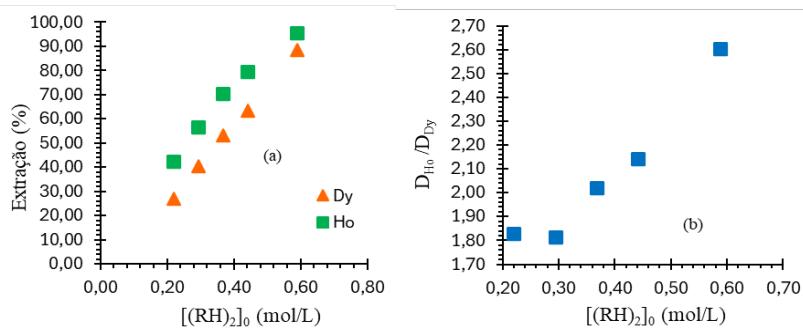


Figura 2: Efeito da concentração do extratante sobre a extração dos metais (a) e Fator de separação em função da concentração de extratante (b) (Condições experimentais: $[Dy] = 5,38 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Ho] = 18,45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH_{eq} = 0,7$, $T = 25^\circ\text{C}$, A/O = 1)

4.3. Otimização e Validação das Constantes Aparentes de Equilíbrio

Utilizando o modelo desenvolvido na seção 3.3, as constantes aparentes de equilíbrio foram estimadas em $K_{1,Dy} = 13,49$ e $K_{1,Ho} = 28,40$, indicando maior estabilidade termodinâmica dos complexos organofosforados de Ho. Esse resultado indica que o Ho detém maior afinidade pelo extratante P507 do que o Dy, corroborando os resultados apresentados anteriormente.

As constantes estimadas foram usadas como parâmetro para simulação das isotermas de extração (Figura 3). As curvas mostram tendência de estabilização em concentrações elevadas de íons metálicos, indicando saturação da fase orgânica com os complexos metálicos formados e

consequente limitação da eficiência de extração (AFONIN et al., 2024). No caso do Dy, foi observado que a isoterma deteve um ponto de inflexão seguida por um comportamento descendente, o que pode ser atribuído ao efeito de deslocamento do Dy coextraído da fase orgânica (*crowding-out*). Para estudos futuros, recomenda-se o aprimoramento do modelo adotado, incorporando os efeitos de interação (coeficiente de atividade) dos íons metálicos, a fim de validar a robustez das constantes estimadas em condições operacionais mais amplas.

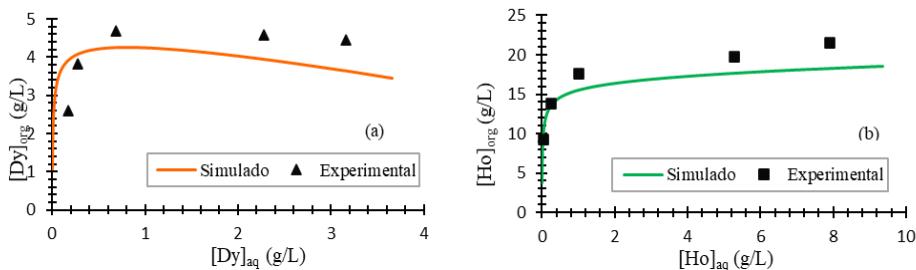


Figura 3: Simulação da Isoterma Dy (a) e Ho (b) ($[Dy] = 5,38 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Ho] = 18,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[(RH)_2]_0 = 0,44 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{eq} = 1,0$, $T = 25^\circ\text{C}$, A/O = 1).

5. CONCLUSÕES

Esse estudo revelou que a quantidade de metal extraída aumentou com o pH e com a concentração de extratante, especialmente para o Ho, devido à sua maior afinidade pelo P507. Além disso, as constantes de equilíbrio estimadas ($K_{Ho} = 28,40$ e $K_{Dy} = 13,49$) indicaram uma maior estabilidade termodinâmica dos complexos formados organometálicos de hólmio. A modelagem das sugerem a adequação do modelo proposto para descrever o sistema.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; aos meus orientadores pelos ensinamentos e auxílio; e à equipe de técnicos e bolsistas que contribuíram na realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONIN, Mikhail A.; NECHAEV, Andrey V.; YAKIMENKO, Ilya A.; BELOVA, Vera V. Extraction of Rare Earth Elements from Chloride Solutions Using Mixtures of P507 and Cyanex 272. Compounds, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 172-181, 2024. MDPI.

AGARWAL, V.; SAFARZADEH, M. S. Solvent extraction and molecular modeling studies of Dy(III) using acidic extractants. Journal of Molecular Liquids, [S.L.], v. 304, p. 112452, abr. 2020. Elsevier BV.

Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC Press, 2005.

WILSON, A. Matthew; BAILEY, Phillip J.; TASKER, Peter A.; TURKINGTON, Jennifer R.; GRANT, Richard A.; LOVE, Jason B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. Chem. Soc. Rev., [S.L.], v. 43, n. 1, p. 123-134, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

XIE, Feng; ZHANG, Ting An; DREISINGER, David; DOYLE, Fiona. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. Minerals Engineering, [S.L.], v. 56, p. 10-28, fev. 2014. Elsevier BV.