

LAVAGEM E RE-EXTRAÇÃO SELETIVA DE SAMÁRIO, EURÓPIO E GADOLÍNIO DO EXTRATO DE D2EHPA E P507

SCRUBBING AND SELECTIVE STRIPPING OF SAMARIUM, EUROPIUM AND GADOLINIUM FROM D2EHPA AND P507 EXTRACT

Bernardo Viana Machado da Silva

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

Período PIBITI/CETEM: setembro de 2025 a agosto de 2026

bernardo.vimasi@gmail.com

Alexandre Silva Guimarães

Orientador, Engenheiro Metalurgista, D.Sc.

aguimarães@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Coorientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

RESUMO

A lavagem e a re-extração seletiva de Sm, Eu e Gd em detrimento ao Tb, Dy, Ho, Y e Er do extrato de D2EHPA + P507 foi investigada. Para essa finalidade, a solução orgânica foi carregada por contatos sucessivos, transferindo-se a esta cerca de 0,1143 M dos metais terras raras. Usando-se uma solução de lavagem contendo uma concentração total de Tb+Dy+Ho+Y+Er igual a 3 g/L em pH de equilíbrio 0,22, 99,8% do Sm, 99,9% do Eu e 95,7% do Gd foram lavados. Aumentando o pH de equilíbrio para 0,31 a lavagem de Sm, Eu e Gd reduziu para cerca de 93%, 90% e 85%, respectivamente, enquanto a lavagem de Tb diminuiu 4,4 vezes. Sm, Eu e Gd podem ser re-extraídos seletivamente do extrato usando-se solução aquosa de HCl numa faixa de concentração de 0,5-0,8 M. Infere-se que a re-extração de Tb, Dy, Ho, Y e Er demanda elevada concentração de HCl (5 M) e operação estagiada.

Palavras chave: Elementos terras raras, extração por solventes, lavagem/re-extração.

ABSTRACT

The scrubbing and selective stripping of Sm, Eu, and Gd over Tb, Dy, Ho, Y, and Er from a D2EHPA + P507 extract was investigated. For this purpose, the organic solution was loaded through successive contacts, yielding approximately 0.1143 M of rare-earth metals. Using a scrub solution containing a total concentration of Tb+Dy+Ho+Y+Er of 3 g/L at an equilibrium pH of 0.22, 99.8% of Sm, 99.9% of Eu, and 95.7% of Gd were scrubbed out. Increasing the equilibrium pH to 0.31 reduced the scrubbing of Sm, Eu, and Gd to approximately 93%, 90%, and 85%, respectively, while the scrubbing of Tb decreased 4.4-fold. Sm, Eu, and Gd can be selectively stripped from the extract using an aqueous HCl solution in the concentration range of 0.5–0.8 M. It can be inferred that the stripping of Tb, Dy, Ho, Y, and Er requires a high HCl concentration (5 M) and a staged operation.

Keywords: Rare Earth elements, solvent extraction, scrubbing/stripping.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETRs), metais lantanídeos incluindo o Y e o Sc, são utilizados em diversas tecnologias, tais como: ímãs a base de Nd-Fe-B e Sm-Co, catalisadores, detectores, lasers, baterias, sendo fundamentais na transição energética renovável. Nos minerais, como a monazita, os ETRs são encontrados, de maneira geral, juntos devido às suas semelhanças químicas. Como consequência disso, a separação individual e/ou em grupo dos ETRs em leves (La, Pr, Nd e Ce), médios (Sm, Eu e Gd) e pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) é complexa (Krishnamurthy e Gupta, 2016). Nesse contexto, a técnica de extração por solventes sinérgica (SSX), constituída pela mistura de dois ou mais extratantes (moléculas orgânicas), tem se mostrado promissora tanto na separação dos grupos quanto na separação individual de cada ETR pela possibilidade de aumentar a seletividade de separação entre as espécies e consequentemente reduzir o número de estágios de extração e lavagem (Dashti *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2020; Ritcey e Ashbrook, 1984). Diante desse cenário, misturas binárias entre os extratantes D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), P507 (ácido 2-etilhexil fosfônico éster mono-2-etilhexil) e Cyanex 572 (mistura de ácidos fosfônico e fosfínico) foram investigadas com o intuito de facilitar a separação entre os grupos de ETRs em médios e pesados após digestão ácida clorídrica de um concentrado monazítico de óxidos de ETRs médios (Sm, Eu e Gd) e pesados (Tb, Dy, Ho, Y e Er) obtido por uma indústria brasileira. Foi observado que dentre os sistemas orgânicos avaliados a mistura de D2EHPA + P507 obteve o melhor desempenho para essa finalidade a qual é representada pelo corte Tb/Gd. Visando-se obter dois produtos com elevado teor de pureza, sendo um deles a solução refinado contendo Sm, Eu e Gd e o outro a solução orgânica contendo Tb, Dy, Ho, Y e Er, torna-se necessário remover da solução orgânica Sm, Eu e Gd que foram coextraídos nos estágios de extração por meio de uma etapa de lavagem ou de re-extração seletiva com a finalidade de viabilizar o sistema D2EHPA + P507 para estudo em escala contínua usando-se misturadores-decantadores (*mixer settlers*).

2. OBJETIVOS

Avaliar o comportamento de lavagem e de re-extração seletiva de Sm, Eu e Gd do extrato de D2EHPA + P507 contendo também Tb, Dy, Ho, Y e Er.

3. METODOLOGIA

O licor industrial de ETRs médios e pesados foi obtido mediante digestão ácida clorídrica (Qhemis, pureza 36,5%) de 50 g do concentrado de óxidos de ETRs sob agitação constante em placa magnética aquecedora a 100°C. Sua composição química está mostrada na Tabela 1. O pH foi ajustado para 0,40 mediante gotejamento de HCl concentrado (12 M). A solução sintética de lavagem foi preparada de maneira similar, exceto pelo uso dos óxidos individuais de Tb, Dy, Ho, Y e Er (*Pacific Industrial Development Corporation*, pureza 99,9%) visando-se a obtenção da mesma concentração de ETRs pesados mostrada na Tabela 1. Esse licor sintético foi diluído quatro vezes, obtendo-se uma solução de lavagem cuja concentração total (Tb+Dy+Ho+Y+Er) encontra-se em torno de 3 g/L. As soluções orgânicas foram obtidas mediante diluição dos extratantes D2EHPA e P507 (*Luoyang Aoda chemical Co., Ltd.*, pureza 95%) em isoparafina (querosene comercial contendo majoritariamente hidrocarbonetos ciclo e isoparafínicos; Ypiranga, Brasil).

Tabela 1: Composição química do licor industrial de ETRs médios e pesados.

Metal	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er
Concentração (g/L)	56,78	6,28	14,38	1,30	3,61	0,42	6,46	0,54

Os ensaios de extração por solventes, lavagem e re-extração foram conduzidos colocando-se em contato iguais volumes das soluções aquosa e orgânica sinérgica (visando-se obter uma razão O/A unitária, em que O corresponde ao volume da solução orgânica e A ao da solução aquosa) em reator de vidro sob agitação magnética em placa aquecedora a 25°C durante 10 min. Em seguida, a mistura foi deixada em repouso durante 3 min para ocorrer a separação das fases. Alíquotas da solução refinada foram recolhidas com o auxílio de uma pipeta de vidro para análises químicas. Baseando-se nesse procedimento, o carregamento da solução orgânica ocorreu mediante o seu contato com o licor industrial de alimentação (solução estoque) sucessivas vezes até a concentração dos ETRs permanecer constante na solução refinada. O pH da solução de lavagem foi corrigido mediante gotejamento de soluções de HCl concentrado (12 M) e/ou de NaOH (10 M; Neon, pureza 98,11%). A concentração dos íons H^+ e de ETRs totais foi determinada por titulação potenciométrica (Metrohm, Titrino plus 848). A concentração individual dos ETRs em solução aquosa foi determinada quantitativamente por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado — ICP-OES (Horiba, ULTIMA 2). A concentração dos metais terras raras na solução orgânica foi obtida por balanço de massa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato de 15% v/v de D2EHPA + 15% v/v de P507 contém 13,93 g/L (0,1143 M) de ETRs totais. Essa solução com 2,08 g/L de Sm, 0,70 g/L de Eu, 2,20 g/L de Gd, 0,63 g/L de Tb, 2,38 g/L de Dy, 0,29 g/L de Ho, 5,26 g/L de Y e 0,41 g/L de Er foi utilizada nos ensaios de lavagem e re-extração. Da Figura 1, verifica-se que mantendo o pH de equilíbrio, pH_{eq} , em 0,22, Sm, Eu e Gd são preferencialmente lavados a 25°C e razão O/A unitária com eficiência superior a 95%, remanescendo apenas 2 mg/L de Sm, 1 mg/L de Eu e 34 mg/L de Gd no extrato. Lavou-se 27% de Tb e 4,2% de Dy enquanto Ho (17,1%), Y (21,4%) e Er (28,0%) foram extraídos para a solução orgânica, aumentando sua concentração para 0,34 g/L, 6,39 g/L e 0,52 g/L, respectivamente. Esse resultado corrobora o efeito da contração lantanídica, o raio dos ETR diminui com o aumento do número atômico do La ao Lu. Uma vez que os ETRs médios possuem maior raio iônico e consequentemente menor densidade de carga, a atração e polarização das nuvens eletrônicas dos átomos de oxigênio das moléculas de D2EHPA e P507 é menor, resultando em menor afinidade por Sm, Eu e Gd, consequentemente esses metais tendem a ser removidos mais facilmente da solução orgânica. Aumentando o pH_{eq} para 0,31, a lavagem de Sm, Eu e Gd diminui para aproximadamente 93%, 90% e 85%, visto que a redução da acidez tende a extrair/manter os metais na solução orgânica e dificulta a troca catiônica do complexo organometálico de Sm, Eu e Gd no extrato por Tb, Dy, Ho, Y e Er na solução de lavagem (Krishnamurthy e Gupta, 2016). Com isso, a extração de Dy ($\approx 4,5\%$), Ho (26%), Y ($\approx 26\%$) e Er ($\approx 31\%$) ocorreu em maior extensão, quando comparado às extrações em pH_{eq} 0,22, elevando-se suas concentrações para 2,47 g/L, 0,36 g/L, 6,60 g/L e 0,54 g/L. A lavagem de Tb foi de apenas 6,2%, aumentando sua concentração no extrato para 0,59 g/L. Depreende-se desses resultados que a lavagem de Sm, Eu e Gd do extrato foi favorável em $0,22 \leq pH_{eq} \leq 0,31$ e demanda operação em estágios sucessivos para sua completa remoção da solução orgânica.

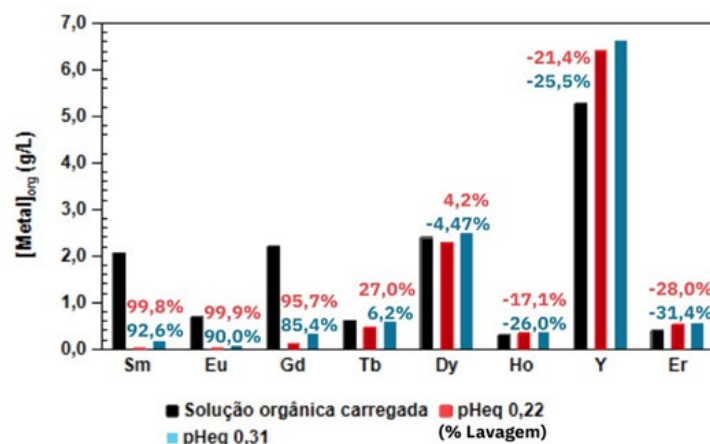


Figura 1: Efeito do pH_{eq} na lavagem de Sm, Eu e Gd do extrato de D2EHPA e P507 ([extratante] = 15% v/v, O/A = 1 e 25°C).

Na Figura 2, é apresentado o comportamento de re-extração de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y e Er do extrato de 15% v/v D2EHPA + 15% v/v P507 (razão O/A = 1 e 25°C) em diferentes condições de acidez (0,5–5,0 M), utilizando-se HCl como agente re-extratante.

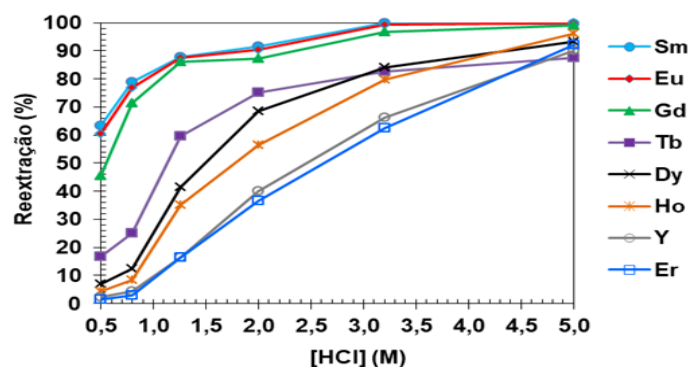


Figura 2: Influência da concentração de HCl na re-extração dos ETRs médios e pesados ([extratante] = 15% v/v, O/A = 1 e 25°C).

Verifica-se, na faixa de 0,5 a 0,8 M de HCl, que 63–79% de Sm, 60–77% de Eu e 46–72% de Gd são re-extraídos preferencialmente da solução orgânica em detrimento ao Tb (17–25%), Dy (7–13%), Ho (4–8%), Y (2–4%) e Er (2–3%). Aumentando a concentração de HCl para 1,2 M, a re-extração de Tb, Dy, Ho, Y e Er aumenta para 60%, 41%, 35%, 17% e 16%, respectivamente, comprometendo a re-extração seletiva de Sm, Eu e Gd do extrato. A re-extração de Sm e Eu é completa usando-se 3 M de HCl, enquanto a de Gd, em 5 M de HCl. A re-extração de Tb, Dy, Ho, Y e Er atingiu valor máximo de 88%, 93%, 96%, 90% e 92%, respectivamente utilizando-se 5 M de HCl. Comportamento similar foi observado por Dashti *et al.* (2023) na re-extração de Er (90%) e Tb (87%) do extrato da mistura de 15% de Cyanex 572 + 15% v/v de Alamina 336 (amina terciária) assim como por Wei *et al.* (2020) no extrato de HEHHAP (Éster mono-(2-etil-hexílico) do ácido heptil-aminometilfosfônico) + Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil pentil fosfínico) para Yb (94%). Infere-se desses resultados que a re-extração dos ETRs pesados do extrato de D2EHPA + P507 requer operação estagiada para sua completa remoção.

5. CONCLUSÕES

O carregamento de ETRs médios e pesados no extrato de 15% v/v de D2EHPA + 15% v/v de P507 foi de aproximadamente 0,1143 M. Sm, Eu e Gd podem ser lavados do extrato usando-se uma solução de lavagem contendo Tb, Dy, Ho, Y e Er cuja concentração total é de aproximadamente 3 g/L. A faixa de pH_{eq} de 0,22 a 0,31 é adequada para esse propósito, uma que vez a lavagem desses metais ocorreu na faixa de 85,4—99,9% com lavagem de Tb de apenas 6—27%. O pH_{eq} pode ser ajustado para minimizar a lavagem de Tb assim como a concentração da solução de lavagem. É possível re-extrair seletivamente Sm, Eu e Gd em detrimento ao Tb, Dy, Ho, Y e Er do extrato usando-se menores concentrações de HCl (0,5—0,8 M) em solução aquosa. A remoção dos ETRs pesados do extrato requer maiores concentrações de HCl (3 M) para atingir pelo menos 50% de re-extração. A remoção completa dos ETRs pesados do extrato e a lavagem de Sm, Eu e Gd demandam operação estagiada.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos orientadores Alexandre Silva Guimarães e Ysrael Marrero Vera pela orientação e ao CETEM pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DASHTI, S.; SHAKIBANIA, S.; RASHCHI, F.; GHAHREMAN, A. Synergistic, extractive, and selective separation of light, medium, and heavy rare earth elements using Cyanex 572 and Alamine 336 from a chloride medium. *Minerals Engineering*, v. 204, p.108447, 2023.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. 2.ed. NY, USA: CRC Press, 2016. 838p.

RITCEY, GM, ASHBROOK, AW. *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy*. Amsterdam: Elsevier; 1984.

WEI, H.; LI, Y.; ZHANG, Z.; LIAO, W. Synergistic solvent extraction of heavy rare earths from chloride media using mixture of HEHHAP and Cyanex272. *Hydrometallurgy*, v.191, p.105240, 2020.