

AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DISPRÓSIO/TÉRBIO POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTES COM EXTRATANTE ORGANOFOSFÔNICO

EVALUATION OF DYSPROSIUM/TERBIUM SEPARATION BY SOLVENT EXTRACTION WITH AN ORGANOPHOSPHONIC EXTRACTANT

Erik Fernando Pacheco Queiroz

Aluno de Graduação de Química Industrial 9º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: 09/25 a 08/26, erikuniv340@eq.ufrj.br

Marcelo De Luccas Dourado

Orientador, Engenheiro Químico, M.Sc.
mdourado@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Coorientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
yvera@cetem.gov.br

RESUMO

O térbio (Tb) e o disprósio (Dy) podem ser empregados em ímãs permanentes de alto desempenho, cuja produção requer matérias-primas com elevada pureza. Entretanto, a separação individual desses elementos por extração por solventes (SX) ainda é desafiadora em função da semelhança química entre ambos e da compreensão limitada dos efeitos das condições operacionais sobre a seletividade. Neste trabalho, avaliaram-se os efeitos das variáveis operacionais das etapas de extração e lavagem ácida sobre a separação Dy/Tb. Os experimentos foram conduzidos pelo contato de um licor sintético de Tb e Dy com soluções orgânicas de EHEHPA. Na extração, a afinidade do extratante seguiu a ordem $Dy > Tb$, e a extração aumentou com o pH e a concentração inicial de extratante. Na lavagem ácida, a ordem foi $Tb > Dy$. Contudo, a variação das condições operacionais não aumentou a seletividade Dy/Tb. Conclui-se que a obtenção individual desses elementos com a pureza requerida demandará múltiplos estágios de equilíbrio.

Palavras-chave: Térbio, disprósio, elementos de terras raras; extração por solvente; ímãs permanentes.

ABSTRACT

Terbium (Tb) and dysprosium (Dy) can be used in high-performance permanent magnets, the production of which requires high-purity raw materials. However, the individual separation of these elements via solvent extraction (SX) remains challenging due to their chemical similarity and a limited understanding of how operating conditions affect selectivity. This study evaluated the effects of operating variables during the extraction and acid scrubbing stages on Dy/Tb separation. Experiments were conducted by contacting synthetic Tb and Dy liquor with organic EHEHPA solutions. During extraction, the extractant's affinity followed the order $Dy > Tb$, and extraction increased with pH and initial extractant concentration. During acid scrubbing, the order was $Tb > Dy$. However, varying the operating conditions did not increase Dy/Tb selectivity. It is concluded that obtaining these elements individually at the required purity will necessitate multiple equilibrium stages.

Keywords: Rare earth elements; solvent extraction; operational conditions.

1. INTRODUÇÃO

Os ETR são um grupo de 17 elementos químicos, dentre os quais se destacam o térbio e o disprósio, que podem ser usados como aditivos em ímãs permanentes de alto desempenho. A fabricação desses materiais requer um controle rigoroso da composição e do teor de impurezas, tanto de metais de base quanto de outros ETR. A produção de um ETR puro é um processo complexo e oneroso devido à semelhança química entre si (Xie et al., 2014), o que torna um desafio a sua obtenção com elevado grau de pureza.

Nesse contexto, a extração por solventes é a operação unitária mais usada industrialmente para tratar licores concentrados (Kentish e Geoff, 2001) de ETR. A operação em escala industrial é conduzida em múltiplos estágios de extração e lavagem em tanques *mixer-settler* (MSU), sendo o primeiro conjunto de MSU responsável por carregar os metais na fase orgânica e o último, por remover os ETR coextraídos. Geralmente são usados extratantes organofosfônicos, como o ácido 2-etilhexil mono 2-etilhexil éster fosfônico (EHEHPA), que detém maior eficiência do que as demais classes de extratantes (Xie et al., 2014).

Os efeitos das variáveis operacionais sobre o percentual de extração dos ETR são conhecidos na literatura científica (Gupta et al., 2005; Xie et al., 2014). Embora alguns autores tenham avaliado a seletividade em condições específicas (Abreu e Moraes, 2014; Han et al., 2022), ainda são limitadas as avaliações sistemáticas do efeito dessas variáveis sobre a separação Dy/Tb. Portanto, esse trabalho visou avaliar se a variação do pH e da concentração inicial de extratante aumentariam a seletividade da separação Dy/Tb na etapa de extração. Além disso, também foi avaliado se a variação da concentração de ácido clorídrico para lavagem aumentaria a seletividade da operação na etapa de lavagem, os quais podem contribuir para a obtenção de Tb e Dy por SX.

2. OBJETIVOS

Avaliar o efeito das condições operacionais das etapas de extração e lavagem sobre os percentuais de extração e lavagem e a seletividade Dy/Tb.

3. METODOLOGIA

3.1. Procedimento Geral de SX

Os contatos foram feitos a partir de um licor sintético de Tb e Dy (10,97 e 13,16 g·L⁻¹, respectivamente), preparado a partir da dissolução dos respectivos óxidos em ácido clorídrico (P.A. 37%, Qhemis), com uma fase orgânica contendo o extratante EHEHPA (ácido 2-etilhexil fosfônico mono-2-etilhexil éster, Luoyang Aoda Chemicals), diluído em isoparafina (Nova Química). As misturas foram agitadas magneticamente por 10 min a cerca de 800 rpm e mantidas em repouso por 5 min para separação de fases em funil de separação. Mediu-se a acidez (pH de equilíbrio) da fase aquosa usando titulação ácido-base potenciométrica e ajustou-se o pH com hidróxido de amônio P.A. (P.A, Vetec). O procedimento foi repetido para a obtenção do próximo ponto experimental. Ao final do experimento, retirou-se uma alíquota da fase aquosa, a qual foi analisada para quantificar os ETR por espectroscopia UV-Vis e titulação complexométrica com EDTA e o pH de equilíbrio. A concentração de metais individuais e totais na fase orgânica foi determinada por balanço de massa. Também foram calculados os coeficientes de distribuição (Eq. 1), onde “M” e “ $\overline{M}$ ” representam os ETR na fase aquosa e orgânica, respectivamente, e o fator de separação Dy/Tb ($\beta_{Dy/Tb}$) (Eq. 2).

$$D_M = [\overline{M}]/[M] \quad (1)$$

$$\beta_{Dy/Tb} = D_{Dy}/D_{Tb} \quad (2)$$

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente, em triplicata e com a razão de fases unitária. O nível de confiança adotado foi de 95%.

3.2. Variações Operacionais da SX

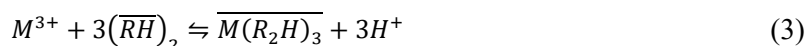
O plano experimental foi feito a partir da variação de um único fator em cada experimento. Na etapa de extração, foram avaliados os efeitos do pH e da concentração inicial de extratante. Nos ensaios de pH, variou-se esse parâmetro entre 0 e 1, mantendo-se constante a concentração inicial de extratante em 20% (v/v). Nos ensaios de concentração de extratante, variou-se esse parâmetro entre 10 e 50% v/v, mantendo-se o pH em $0,60 \pm 0,05$.

As condições definidas na etapa de extração foram empregadas posteriormente nos estudos de lavagem ácida. Para tanto, uma fase orgânica carregada foi contactada com soluções de HCl de diferentes concentrações (0,25; 0,5; 1,0; 2,5 e $4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito do pH

Observou-se que os percentuais de extração de Tb e Dy aumentaram com o pH (Figura 1A) e que o Dy foi extraído preferencialmente em relação ao Tb na faixa de pH entre 0 e 1, demonstrando que a afinidade do EHEHPA foi $\text{Dy} > \text{Tb}$ em toda faixa de acidez avaliada. Além disso, houve formação de *crud* e emulsão para $\text{pH} > 0,64$, o que é indesejado para a SX. De fato, o aumento da extração era esperado uma vez que a neutralização dos prótons liberados do extratante desloca o equilíbrio químico da SX no sentido de formar mais complexos organometálicos (Eq. 3),



onde M é um ETR; $(RH)_2$ é um dímero do extratante organofosforado; e $\overline{M(R_2H)_3}$ é um complexo organometálico, sendo estes dois últimos compostos da fase orgânica.

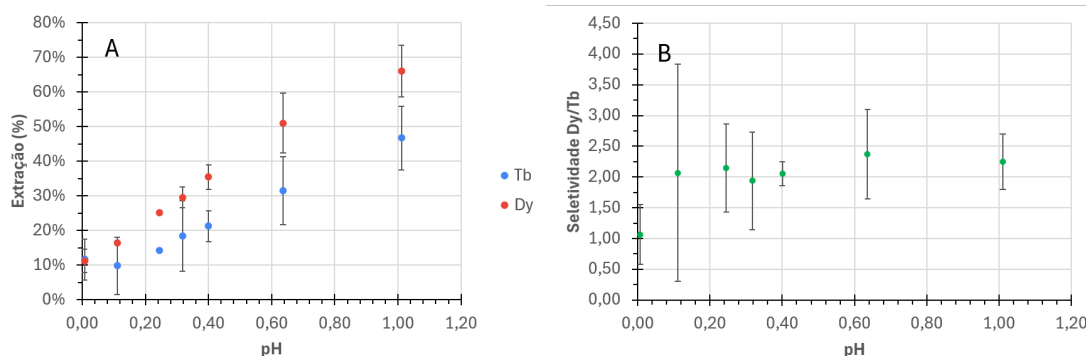


Figura 1: Percentual de extração de Tb e Dy (A) e seletividade Dy/Tb (B) em função do pH ([Tb] = $10,97 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; [Dy] = $13,16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; [EHEHPA] = $0,59 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Em relação à seletividade (Figura 1B), não foi observado aumento da seletividade da extração com o pH, sendo aproximadamente 2,0 nas condições avaliadas. Dessa forma foi utilizado o $\text{pH} = 0,60 \pm 0,05$ como referência de pH ótimo para avaliar o efeito do extratante sobre o percentual de extração de ambos os metais.

4.2. Efeito do Extratante

Observou-se que os percentuais de extração de Tb e Dy aumentaram com a concentração inicial de extratante (Figura 2A) e que o Dy foi extraído preferencialmente em relação ao Tb na faixa de concentração inicial de extratante entre 10 e 50% v/v ($0,29$ e $1,47 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), demonstrando que a afinidade do EHEHPA foi novamente $\text{Dy} > \text{Tb}$ em toda faixa avaliada. De fato, essa tendência era esperada no efeito do pH e do extratante, pois o Dy detém menor raio iônico pelo efeito da contração lantanídica, resultando numa maior atração pelo sítio aniônico do extratante em relação ao Tb (Gupta et al., 2005).

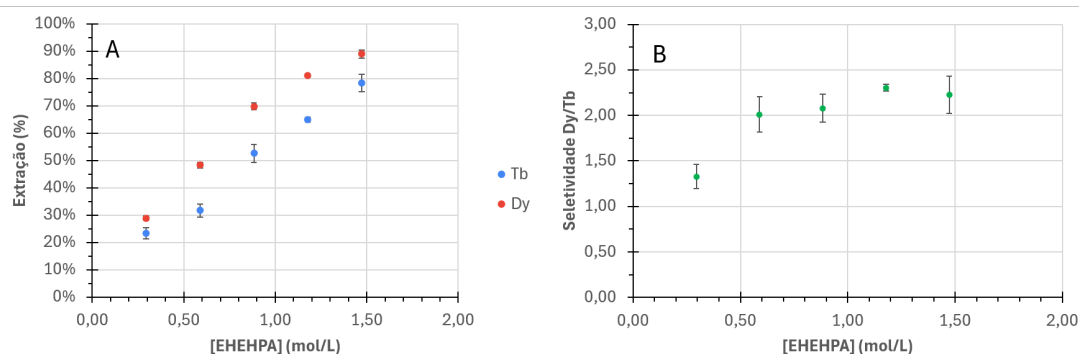


Figura 2: Percentual de extração de Tb e Dy (A) e seletividade Dy/Tb (B) em função da concentração inicial de extratante ($[Tb] = 10,97 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Dy] = 13,16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 0,60 \pm 0,05$).

Em relação à seletividade (Figura 2B), houve aumento da seletividade quando a concentração inicial de extratante aumentou de 10% para 20%, mantendo-se constante e próxima de 2,0 nas condições subsequentes. Portanto, foi observado que não houve aumento de seletividade em nenhuma destas condições avaliadas. Dessa forma, foi utilizada a concentração inicial de 20%v/v como referência de concentração de extratante ótima para avaliar o efeito da concentração do ácido na etapa de lavagem.

4.3. Efeito da Concentração de Ácido Clorídrico na Lavagem

Para analisar o efeito da concentração de HCl na lavagem ácida, inicialmente foi produzido um orgânico carregado (extrato) contendo $4,0$ e $8,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Tb e Dy, respectivamente. Observou-se que os percentuais de lavagem de Tb e Dy aumentaram com a concentração de ácido (Figura 3A) e que o Tb foi re-extraído preferencialmente em relação ao Dy na faixa de concentração de ácido entre $0,25$ e $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, identificou-se re-extração completa a partir de $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl. De fato, o aumento da concentração de H^+ desloca o equilíbrio para o metal na fase aquosa (Eq. 3).

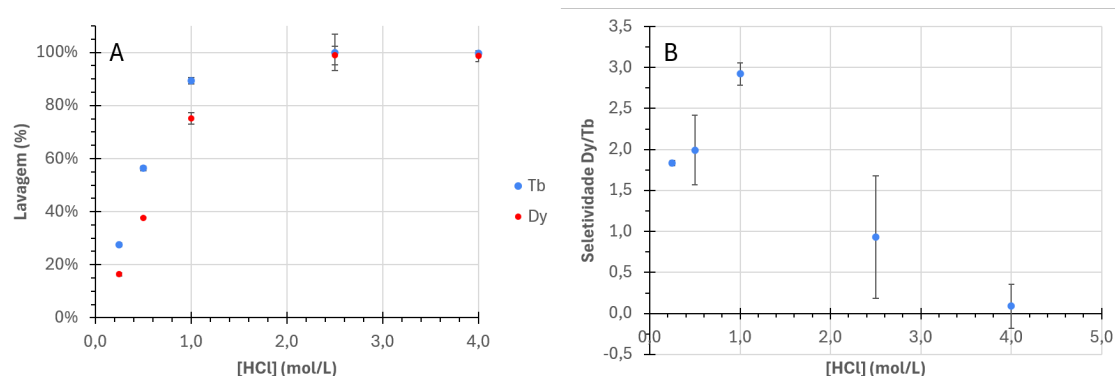


Figura 3: Percentual de re-extração de Tb e Dy (A) e seletividade Dy/Tb (B) em função da concentração inicial de ácido ($[Tb] = 4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Dy] = 8,70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $A/O = 1$). As barras indicam o desvio padrão dos dados experimentais.

Em relação à seletividade (Figura 3B), não foi observado aumento da seletividade com a concentração inicial de HCl, sendo obtido aproximadamente 2,0 até $1,0 \text{ mol/L}$ de HCl, o que está de acordo com o observado anteriormente na SX de licores monazíticos para o par Dy/Tb (Abreu e Moraes, 2014). Para experimentos futuros, serão conduzidos ensaios de lavagem do extrato com soluções ácidas de Dy e ensaios contínuos de SX em escala minimiloto para a obtenção de duas correntes puras de Tb e Dy. Portanto, observou-se um valor médio de fator de seletividade baixo ($\sim 2,0$) e que a variação dos parâmetros operacionais da extração e da lavagem ácida não alteraram a seletividade da operação. Isso significa que, para a obtenção de duas correntes puras de Tb e Dy, serão necessários múltiplos contatos sequenciais de extração e lavagem.

5. CONCLUSÕES

Portanto, a partir dos experimentos realizados, foi identificado que a seletividade Dy/Tb não foi alterada em função das condições operacionais da SX (pH de equilíbrio e concentração inicial do extratante), sendo obtido um fator de separação próximo de 2,0. Esse resultado justificaria a necessidade de múltiplos contatos sequenciais do licor com o extratante para a obtenção de correntes puras nos dois metais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Ysrael M. Vera e Marcelo D. L. Dourado pelo apoio e orientação ao longo deste trabalho; à equipe do CETEM pela ajuda; e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação tecnológica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, R. D.; CARLOS, A. M. “Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents”. *Minerals Engineering*, v. 61, p. 82-87, 2014.

CHEN, K. et al. Characterization of the interaction of rare earth elements with P507 in a microfluidic extraction system using spectroscopic analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 356, p. 453-460, 2019.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. *Extractive metallurgy of rare earths*. Boca Raton, Florida: CRC Press, p. 22-32, 2005.

HAN, Y.; JI, C.; YUEFENG, D.; TIANCHI, L.; HAILIAN, L.; DEQIAN, L. “An Innovative Technique for the Separation of Ion-Adsorption High Yttrium Rare Earth Ore by Er (III) / Tm (III) Grouping First”. *Separation and Purification Technology*, v. 280, 119929, 2022.

KENTISH, S.; GEOFF, W. S. “Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams”. *Chemical Engineering Journal*, v. 84, n. 2, p. 149-59, 2001.

XIE, F. et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, v. 56, p. 10-28, 2014.