

# **OBTENÇÃO DE SAMÁRIO PRESENTE EM UMA MISTURA DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS PESADOS A PARTIR DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES**

## **OBTAINMENT OF SAMARIUM FROM A SOLUTION OF RARE EARTH ELEMENTS USING THE SOLVENT EXTRACTION TECHNIC**

**Gabriel Santos**

Aluno de Graduação em Engenharia Química, 6º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2015 a julho de 2017  
gasantos@cetem.gov.br

**Ysrael Marrero Vera**

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

### **RESUMO**

Os elementos terras-raras (ETRs) são separados na indústria principalmente a partir da técnica de extração por solventes (SX). Os ácidos organofosforados são os tipos de extratantes mais empregados nesta técnica e apresentam um mecanismo de troca catiônica. Devido às suas semelhanças no comportamento químico, a separação de elementos terras-raras adjacentes representa um grande desafio, pois a pouca seletividade do extratante resulta num elevado número de estágios para realizar a separação. O objetivo do trabalho foi definir as melhores condições para se obter o samário presente em uma mistura de ETRs pesados, utilizando dois tipos diferentes de ácido organofosforados: D<sub>2</sub>EHPA e P507. A técnica de Planejamento Experimental Fatorial foi adotada para analisar os efeitos das variáveis estudadas (pH da alimentação e concentração do extratante). O P507 apresenta melhor resultados quando se observa a seletividade da extração e o D<sub>2</sub>EHPA consegue uma maior extração dos elementos em solução. Usando D<sub>2</sub>EHPA ao 15% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 2,0 extraiu-se 48.5% do Eu e o fator de separação foi 1.63. Usando o P507 ao 15% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 2,0 extraiu-se 24.6% do Eu e o fator de separação foi 1.88.

**Palavras chave:** Extração por solventes, Elementos Terras Raras, extratantes organofosforados, Samário, Európio.

### **ABSTRACT**

Rare earth elements (REEs) are separated in the industry mainly from solvent extraction technique (SX). Organophosphorus acids are the types of extractants most commonly employed for REEs separation and present a cationic exchange mechanism. Because of their similarities in chemical behavior, the separation of adjacent rare earth elements represents a major challenge because of the poor selectivity of the extractant resulting in a high number of stages to achieve the separation. The objective of the work was to define the best conditions to obtain the samarium present in a mixture of heavy REEs using two different types of organophosphorus acids: D<sub>2</sub>EHPA and P507. The Factorial Experimental Design technique was used to evaluate the effects of the variables (feed solution pH and extractant concentration). The P507 made better separation of Eu from Sm than D<sub>2</sub>EHPA. D<sub>2</sub>EHPA had higher extraction of the elements. Using D<sub>2</sub>EHPA at 15% (v/v) and feed solution at pH 2.0, was extracted 48.5% of the Eu and the separation factor was 1.63. Using P507 at 15% (v/v) and feed solution at pH 2.0, was extracted 24.6% of the Eu and the separation factor was 1.88.

**Keywords:** Solvent extraction, Rare Earth Elements, organophosphorus extractants, Samarium, Europium.

## 1. INTRODUÇÃO

Para a extração de elementos terras-raras (ETRs) emprega-se principalmente a técnica de extração por solventes e os ácidos organofosforados são os mais amplamente empregados, pois reúnem várias das características desejáveis à técnica (Ritcey, 2006).

Nos últimos anos, o CETEM vem estudando a separação de ETRs a partir dessa metodologia, fazendo a separação entre leves e pesados (Nascimento *et al.*, 2014) e entre elementos distintos dos leves (Seruff *et al.*, 2015). Recentemente, tem sido estudada no CETEM a separação entre ETRs pesados a partir de um concentrado. O concentrado de partida contém onze elementos de terras-raras pesados e a estratégia de separação consiste em isolar os elementos mais leves deste grupo, a partir de cortes com o resto dos elementos em cada etapa de separação. Deste modo, o elemento mais leve presente no licor de cada etapa será separado.

O samário é aplicado, principalmente, na fabricação do ímã permanente  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e, embora os ímãs de samário estejam sendo substituídos pelos mais barato de uma liga de neodímio, eles ainda tem valor devido ao seu bom desempenho em altas temperaturas (Gupta, 2004).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo do estudo foi avaliar a influência do pH e da concentração dos extratantes sobre a separação do samário do európio a partir da técnica de extração por solventes. Utilizando com extratantes os ácidos organofosforados P507 e  $\text{D}_2\text{EHPA}$ .

## 3. METODOLOGIA

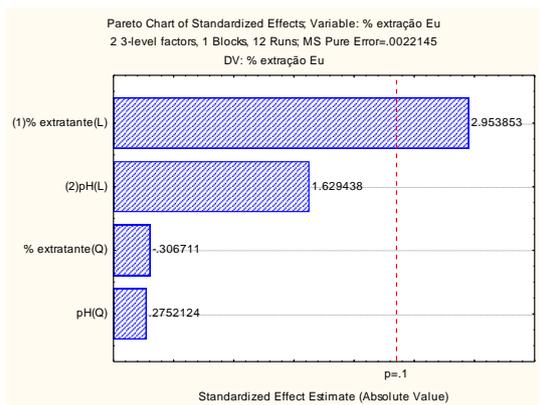
Para os testes de extração foi usada como base a composição de uma solução de ETRs pesados com concentrações iguais aos valores das concentrações destes elementos em um licor real proveniente da lixiviação de monazita. Para simplificar o ensaio de extração e a análise química a concentração de Eu foi definida a partir da soma das concentrações molares de todos os ETRs mais pesados que o Sm e depois transformada em concentração mássica de európio. O licor de ETRs foi preparado a partir da digestão com HCl concentrado dos óxidos dos respectivos elementos. A concentração de cada ETR no licor de alimentação expressa em óxido foi 15,34 g/L de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 11,32 g/L de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Os extratantes empregados foram o ácido organofosforado 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etilhexil éster (P507) e ácido 2-etil-hexil fosfórico ( $\text{D}_2\text{EHPA}$ ). Foram avaliados os efeitos que sobre a separação Eu/Sm tem as variáveis concentração do extratante e pH da alimentação. O planejamento fatorial completo teve  $3^2 = 9$  ensaios ademais de 3 ensaios no ponto central para ter uma estimativa do erro experimental completando um total de 12 experimentos. Escolhemos para o pH os níveis 1,0, 2,0 e 3,0 e para a concentração do extratante  $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,29 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ . As variáveis respostas consideradas foram a extração do Eu e o fator de separação Eu/Sm.

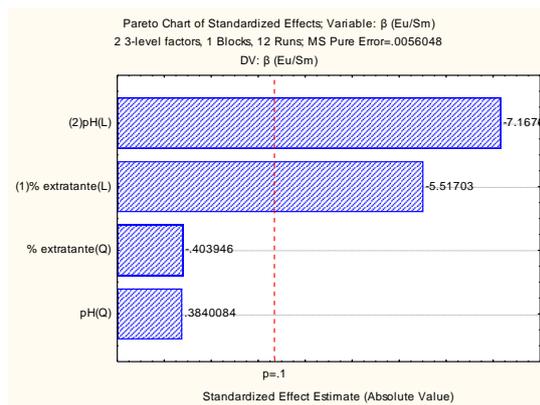
Nos ensaios de extração, volumes iguais da fase aquosa e orgânica (0,020 L) foram colocados em um frasco vedado e agitados durante 30 min. Após esse tempo, a mistura foi separada com filtro do tipo 1PS. A análise química dos ETRs das soluções antes e após a extração dos elementos samário e európio foi realizada por espectrometria UV-Vis. A absorvância do Sm foi determinada em 401 nm e a do Eu em 394 nm. A concentração destes elementos foi determinada a partir da equação de Lamber - Beer. O pH dos refinados também foi medido.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

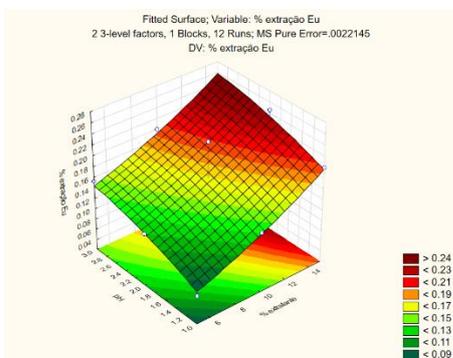
A Figura (1) mostra que, para a extração do Eu, a concentração do P507 teve influência estatisticamente significativa com 90% no nível de confiança. O pH, apesar de influenciar positivamente sobre a extração do Eu sua influência não foi estatisticamente significativa para o mesmo nível de confiança. Isto pode ser confirmado na Superfície de Resposta, Figura (3), já que com a maior concentração de extratante e no maior pH, obtiveram-se as melhores respostas para extração de Eu. A diminuição na quantidade de íons  $\text{H}^+$  na solução e o aumento da concentração de extratante deslocam o equilíbrio em favor da extração.



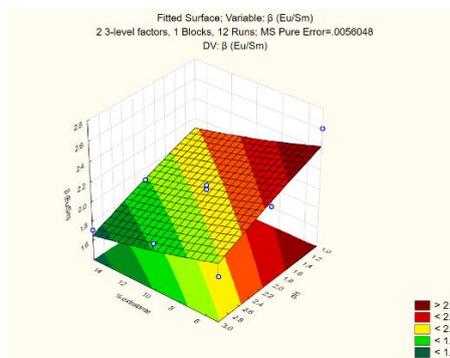
**Figura 1:** Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração do P507e pH sobre a extração de Eu.



**Figura 2:** Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.



**Figura 3:** Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de P507e pH sobre a extração de Eu.

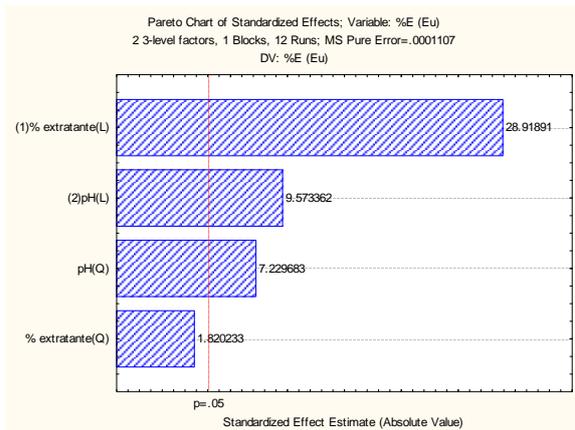


**Figura 4:** Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de P507e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.

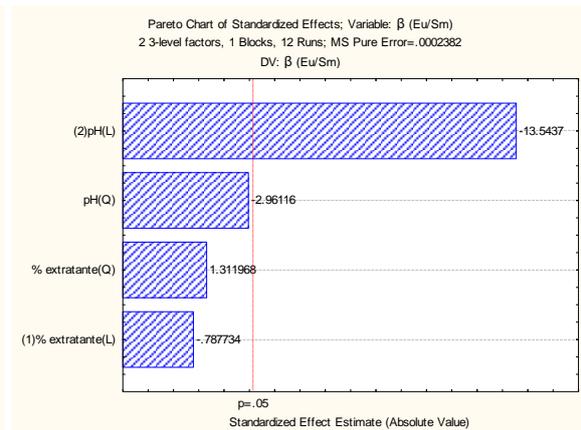
A Figura (2) mostra que, para a separação entre Eu e Sm, que o pH e a concentração de P507 tiveram uma influência estatisticamente significativa sobre a separação, para um nível de confiança de 90%, mas se apresentando de forma negativa, ou seja, quanto maior os seus níveis, menor é o fator de separação Eu/Sm, o que é confirmado na Superfície de Resposta (Figura 4).

Apesar de ocorrer uma maior extração do elemento mais pesado, nos valores mais altos de concentração do P507 e de pH, isso não traduziu uma maior eficiência de separação do par de elementos estudado.

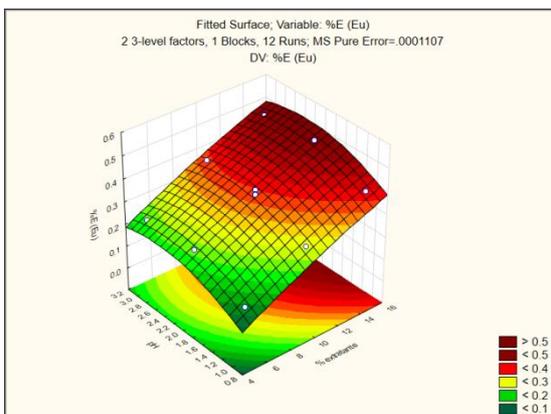
A Figura (5) mostra que, a concentração do D<sub>2</sub>EHPA e o pH da solução de alimentação tiveram influência estatisticamente significativa sobre a extração do Eu para nível de confiança 95%. A concentração exerceu um efeito mais preponderante. Isto pode ser confirmado na Superfície de Resposta, Figura (7), já que com a maior concentração de D<sub>2</sub>EHPA e no maior pH, obtiveram-se as maiores extrações de Eu.



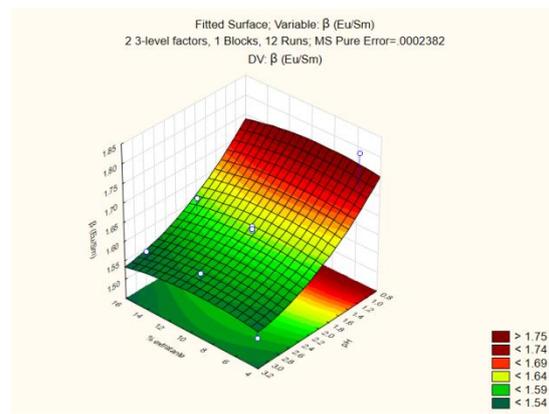
**Figura 5:** Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração do D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre a extração de Eu.



**Figura 6:** Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.



**Figura 7:** Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre a extração de Eu.



**Figura 8:** Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.

A Figura (6) mostra que, o pH foi a única variável que se mostrou que influencia de forma significativa sobre a separação entre Eu e Smparaum nível de confiança de 95%. O efeito do pH sobre o fator de separação Eu/Sm foi negativo, ou seja, o aumento do pH da alimentação provocou a diminuição do fator de separação Eu/Sm, o que é confirmado na Superfície de Resposta (Figura 8).

Comparando os resultados obtidos, verificou-se que o D<sub>2</sub>EHPA apresentou maiores extrações de Eu, enquanto o P507 apresentou maior seletividade em relação à separação Eu/Sm.

Com o P507 a maior extração de Eu se obteve com a concentração de 15% (v/v) e pH da alimentação 2,0, extraindo 24,6% de Eu (em pH 3, a extração de Eu foi 24,1%) e um fator de separação 1,88. O maior fator de separação Eu/Sm obtido com P507 foi de 2,61, quando a concentração do extratante foi 5% e o pH da alimentação foi 1,0, apresentando 7,36% de extração de Eu.

A maior extração de Eu com D<sub>2</sub>EHPA se obteve com a concentração de 15% (v/v) e o pH da alimentação era 2,0, extraíndo 48,5% de Eu (em pH 3,0, a extração de Eu foi 46,7%) e um fator de separação 1,63. O maior fator de separação Eu/Sm obtido com D<sub>2</sub>EHPA foi de 1,81 obtido com o extratante ao 5% (v/v) e o pH da alimentação foi 1,0, apresentando 14,3% de extração de Eu.

## **5. CONCLUSÕES**

Realizamos ensaios de extração com solventes para avaliar o efeito que sobre a separação de Eu/Sm tem a concentração dos extratantes D<sub>2</sub>EHPA e P507 e do pH da alimentação. De acordo com os objetivos propostos, verificou-se que o aumento na concentração dos extratantes tem um efeito positivo na extração dos ETRs, enquanto o aumento no pH prejudica a seletividade da extração. O D<sub>2</sub>EHPA apresentou melhores resultados quanto a extração e o P507 se mostrou mais seletivo, mas as extrações foram relativamente baixas. A próxima etapa do presente trabalho é determinar os parâmetros para a separação de Eu e Sm em regime contínuo a partir de isotermas de extração.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Ysrael Marrero Vera, por todo o apoio e compreensão. Aos amigos da CPMA que sempre estiveram dispostos a me ajudar. À COAM, por ceder o espaço para análise dos meus ensaios. Ao CETEM por toda estrutura disponibilizada. E, por fim, à CNPq, pela bolsa BIC concedida.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earth, First Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2004.
- NASCIMENTO, M.; VERA, Y. M. ; VALVERDE, B. M. ; GOMES, R. C. Estudo da separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014.
- RITCEY, G. M. Processes. In Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy; Revised 2nd edition, 2006. Published by G. M. Ritcey and Associates Incorporates, Ottawa: vol.2.
- SERUFF, L. A., SCAL, M. L. W., VERA, Y. Separação por solvente de terras raras leves em regime contínuo usando o extratante p507 e ácido láctico como complexante. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015, Poços de Caldas-MG. Anais XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015.