

## **Separação de gadolínio e terbio usando a extração por solventes e empregando os extratantes P507 e D2hepa**

### **Separation of gadolinium from terbium by solvent extraction using P507 and D2hepa as extractants**

DOI:10.34117/bjdv9n6-112

Recebimento dos originais: 16/05/2023

Aceitação para publicação: 21/06/2023

#### **Amanda Friasça da Costa**

Graduada em Engenharia Química

Instituição: Centro de Tecnologia Mineral

Endereço: Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ,

CEP: 21941-908

E-mail: [afcosta@cetem.gov.br](mailto:afcosta@cetem.gov.br)

#### **Marisa Nascimento**

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Instituição: Centro de Tecnologia Mineral

Endereço: Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ,

CEP: 21941-908

E-mail: [marisa@cetem.gov.br](mailto:marisa@cetem.gov.br)

#### **Ysrael Marrero Vera**

Doutor em Metalurgia e Ciências dos Materiais

Instituição: Centro de Tecnologia Mineral

Endereço: Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ,

CEP: 21941-908

E-mail: [yvera@cetem.gov.br](mailto:yvera@cetem.gov.br)

#### **RESUMO**

O Brasil a pesar de ter uma das maiores reservas dos Elementos Terras-Raras (ETRs) produz muito pouco deles. Um dos maiores desafios para produzir os ETRs é dominar a etapa de separação e purificação deles. A técnica de extração por solventes é o método mais amplamente utilizado na indústria para separar e purificar ETRs. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito que, sobre a separação do Gd de uma mistura de ETRs, tem as variáveis: tipo de extratante, concentração deste e pH da alimentação aquosa. Utilizamos a ferramenta estatística Desenho Fatorial para avaliar o efeito destas variáveis sobre a extração e separação do Tb/Gd e definir os valores destas variáveis para obter as melhores separações. Usando D<sub>2</sub>EHPA ao 13% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 1,0 extraiu-se 58% do Tb e o fator de separação foi 6,56. Usando o P507 ao 18% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 3,0 extraiu-se 46% do Tb e o fator de separação foi 5,51.

**Palavras-chave:** extração por solventes, extratantes organofosforados, gadolínio, terbio.

## ABSTRACT

Brazil, despite having one of the largest reserves of Rare Earth Elements (REEs), produces very little of them. One of the biggest challenges to producing REEs is to master the stage of separation and purification. The solvent extraction technique is the most widely used method for separation and the purification of REEs in industry. The objective of this study was to evaluate the effect on the Gd separation of a mixture of REEs, the variables: extractant type, concentration of the extractant and aqueous feed solution pH. We used the statistical tool Factorial Design to evaluate the effect of these variables on the extraction of the elements and separation of Tb/Gd and to define values of these variables for better separations. Using D<sub>2</sub>EHPA at 13% (v/v) and feed solution at pH 1.0, was extracted 58% of the Tb and the separation factor was 6.56. Using P507 at 18% (v/v) and feed solution at pH 3.0, was extracted 46% of the Tb and the separation factor was 5.51.

**Keywords:** solvent extraction, organophosphorus extractants, gadolinium, terbium.

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras vêm ganhando cada vez mais importância devido a suas aplicações na indústria de alta tecnologia. Especificamente o gadolínio é utilizado na indústria nuclear, como controlador da reação nuclear em cadeia, em reatores nucleares de potência, onde é exigido em alta pureza. O Gadolínio junto com os outros ETRs é encontrado na natureza em minerais como a bastenasita, monazita e xenotima. A partir destes minerais se produz o licor de terras-raras o qual contém vários ETRs e a partir deste licor são separados e purificados os diferentes elementos terras-raras.

A técnica mais amplamente utilizada para separação desses elementos é a extração por solventese os extratantes organofosforados ácidos são comumente empregados. O sucesso dos processos de separação de ETRs por extração por solventes depende da escolha correta das condições do processo de separação. As variáveis mais importantes na separação são o extratante usado, a concentração dele e o pH da solução de alimentação (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

Atualmente, no CETEM, estudamos a separação dos ETRs médios e pesados presentes em uma solução de ETRs proveniente da lixiviação de monazita e este trabalho faz parte desse esforço (Seruff *et al.*, 2015).

## 2 OBJETIVOS

Estudar a influência da concentração do extratante e do pH do licor de alimentação na extração e separação dos elementos terras-raras Tb/Gd no processo de separação empregando a técnica de extração por solventes utilizando os extratantes ácidos

organofosforados D<sub>2</sub>EHPA e P507. Neste trabalho se definiram as melhores condições para a separação dos elementos Tb e Gd presentes em meio clorídrico.

### 3 METODOLOGIA

A partir desse resultado foi preparado o licor sintético de cloreto de ETRs, feito a partir da digestão dos óxidos de terras raras em HCl com 12,51 g/L de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 19,03 de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O planejamento dos testes de extração se realizou segundo a ferramenta estatística Desenho Fatorial. O número de variáveis independentes escolhido foi 2 e os níveis destas variáveis 3. O número de ensaios realizados foi  $3^2 = 9$  mais 3 ensaios no ponto central completando 12 ensaios de extração com cada um dos extratantes. Estudaram-se os extratantes, P507, D<sub>2</sub>HEPA diluídos com isoparafina 17/21. Uma das variáveis independentes escolhidas foi a concentração de extratante e as três concentrações escolhidas 8% (v/v), 13% (v/v) e 18% (v/v). O pH da solução de alimentação foi a outra variável dependente escolhida e os valores foram 1, 2 e 3 para o P507 e 0,5, 1 e 1,5 para D<sub>2</sub>HEPA. As variáveis usadas como variáveis respostas foram a extração de Tb e o fator de separação Tb/Gd.

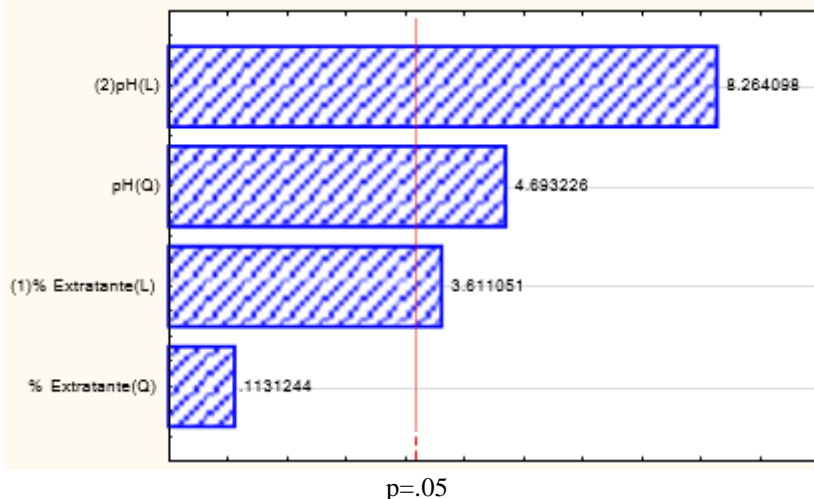
Nos testes de extração utilizaram-se 20 mL da solução orgânica e 20 mL da solução aquosa. O tempo de contato do licor com o extratante foi de 20 minutos e a mistura foi realizada utilizando uma mesa agitadora e a velocidade de agitação foi de 250 rpm. A separação das fases foi feita utilizando o papel separador de fases 1PS, ficando retido nele o refinado, que depois é filtrado em papel de filtro de celulose para remover o excesso de orgânico presente no refinado. A concentração química dos ETRs nos refinados foi determinada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

A partir das concentrações dos ETRs no refinado se determinaram o percentual de extração do Gd e Tb, o coeficiente de distribuição de cada elemento e o fator de separação Tb/Gd.

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

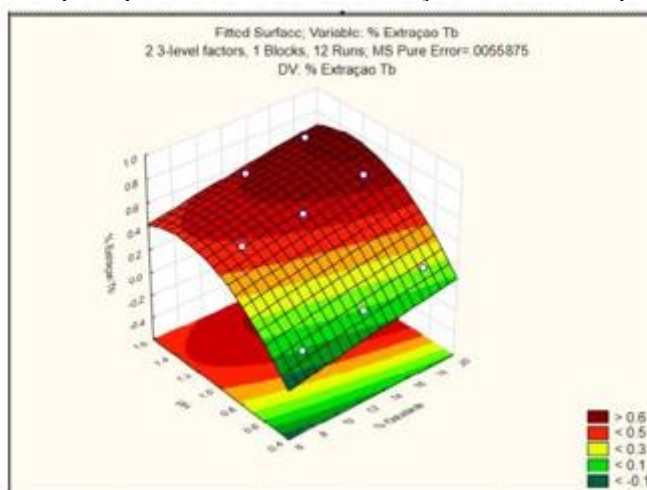
Em todos os ensaios de extração com D<sub>2</sub>EHPA e P507 se observou que o elemento Tb foi mais extraído que o Gd. Este resultado era esperado porque os extratantes ácidos organofosforados tem maior preferência pelo ETR de maior número atômico (Ritcey, 2006).

Figura 1: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre a extração de Tb.



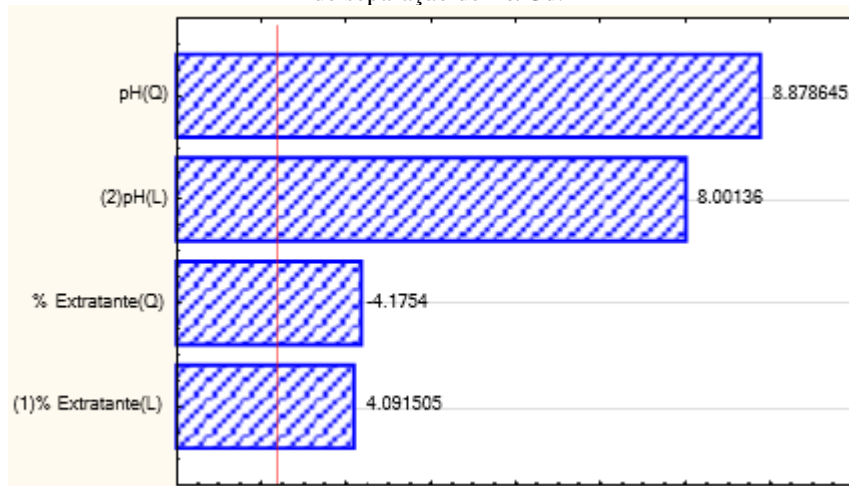
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)  
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: % Extração Tb 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0055875 DV: % Extração Tb

Figura 2: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre a extração de Tb.



A Figura 1 mostra que a influência do pH e da concentração do extratante sobre a extração de Tb foi estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%. Todavia, a influenciado pH foi mais expressiva que a influência da concentração do D<sub>2</sub>EHPA. Este comportamento também foi observado na Superfície de Resposta (Figura 2). O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,98226. O máximo valor de extração de Tb alcançado foi 71% e foi obtido com D<sub>2</sub>EHPA 18% (v/v) e pH 1,5.

Figura 3: Diagrama de Pareto para os efeitos concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.



p=.05

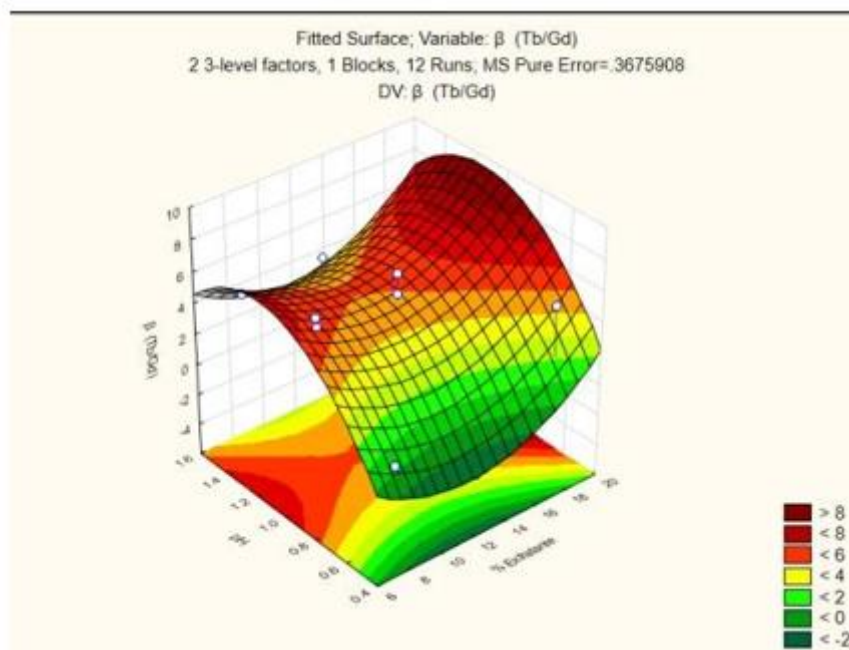
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

Pareto Chart of Standardized Effects; Variable:  $\beta$  (Tb/Gd) 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS

Pure Error=.3675908

DV:  $\beta$  (Tb/Gd)

Figura 4: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de D<sub>2</sub>EHPA e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.



Fonte: Autores

O Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis pH e concentração de D<sub>2</sub>EHPA sobre a separação Tb/Gd é mostrado na Figura 3. Podemos observar que os coeficientes linear e quadrático do pH e da concentração de D<sub>2</sub>EHPA foram estaticamente significativos para um nível de confiança de 95%. O coeficiente linear e o quadrático do pH, assim como o coeficiente linear da concentração de D<sub>2</sub>EHPA foram positivos

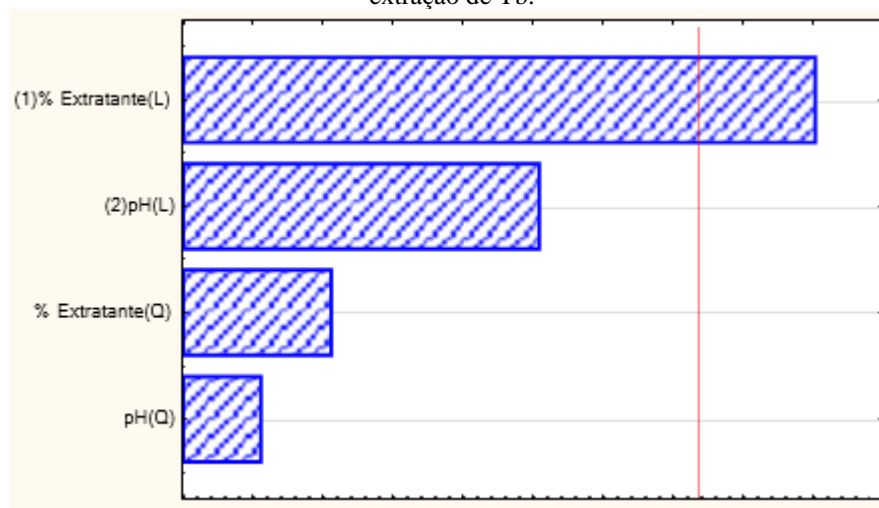
enquanto que a coeficiente quadrático da concentração de D<sub>2</sub>EHPA é negativo. A influência do pH sobre a separação Tb/Gd foi maior do que a da concentração de D<sub>2</sub>EHPA. O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,84448. Os maiores valores de  $\beta_{Tb/Gd}$  obtidos foram em pH 1,0. O maior valor observado foi 6,56 e foi obtido em pH 1,0 e com D<sub>2</sub>EHPA em 13% (v/v).

Observou-se que, nas mesmas condições, as extrações dos ETRs obtidas com D<sub>2</sub>EHPA foram maiores que as extrações obtidas com P507. Este resultado era esperado porque o D<sub>2</sub>EHPA tem maior afinidade pelos ETRs do que o P507 (Ritcey, 2006).

A Figura 5 mostra que a concentração do P507 teve uma influência positiva sobre a extração do Tércbio para um nível de confiança de 95%. A influência do pH sobre a extração de Tb não foi estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%. No entanto, ela influenciou positivamente também sobre a extração do Tb.

O maior fator de separação Tb/Gd observado com o D<sub>2</sub>EHPA foi 6,56 obtido com a concentração de 13% e com a solução de alimentação em pH 1,0. Nesta condição a extração do Tb foi 58%.

Figura 5: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre a extração de Tb.

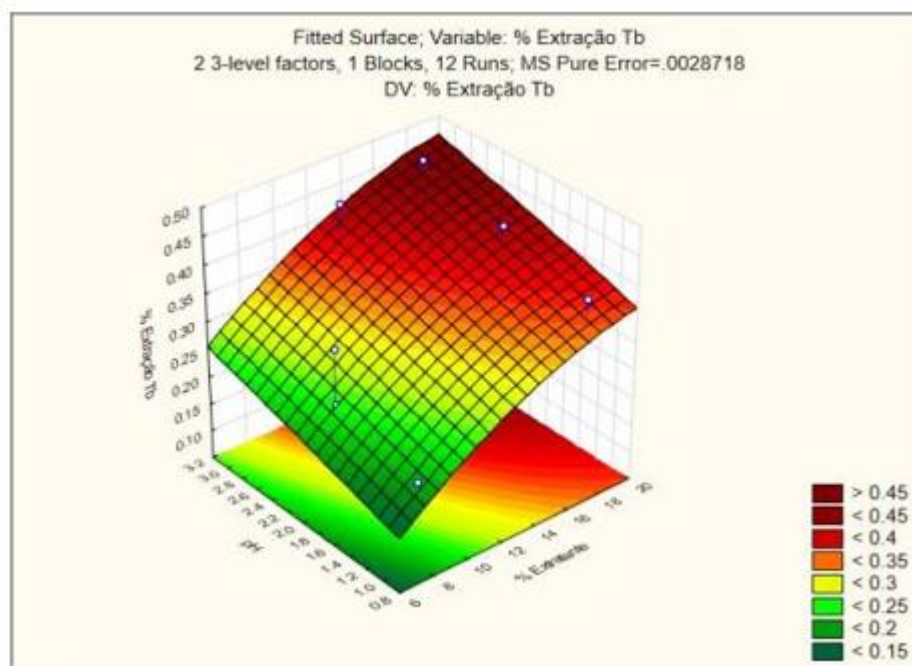


p=.05

Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: % Extração Tb 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0028718 DV: % Extração Tb

Figura 6: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre a extração de Tb.



Este comportamento é confirmado no gráfico da superfície de resposta, Figura 6, onde se observou que as maiores extrações de Tb foram obtidas no valor máximo de concentração do P507 e de pH.

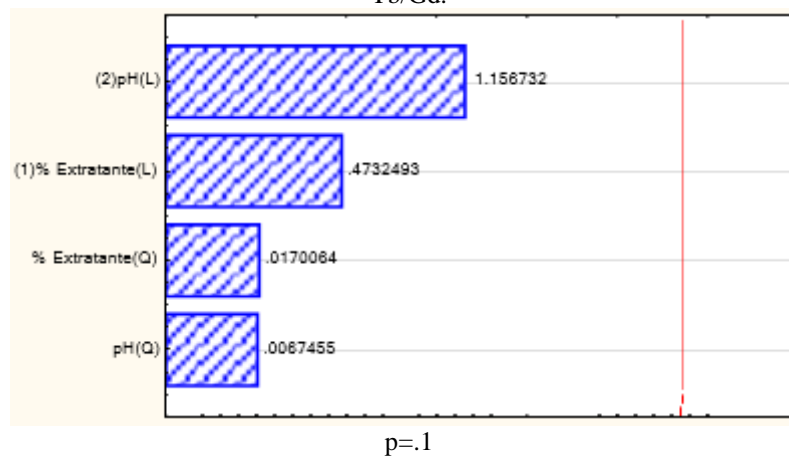
O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,85933. O máximo valor de extração de Tb alcançado foi 46% e foi obtido com P507 a 18% (v/v) e em pH 3,0.

A Figura 7 mostra que, a influência que o pH e a concentração de extratante tiveram sobre o fator de separação Tb/Gd não foi estaticamente significativa para um nível de confiança de 90%, mas ao analisar o Diagrama de Pareto pode-se afirmar que o pH exerceu uma influência positiva maior que o efeito da concentração do P507, mesmo que essa seja pequena. Este fato foi observado também na Superfície de Resposta, Figura 8, que mostra que a área com os maiores fatores de separação é aquela em que o pH e a concentração do extratante tem os valores máximos avaliados, 3,0 e 18% (v/v), respectivamente. O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,24747.

O maior valor de  $\beta_{Tb/Gd}$  observado foi 8,82 e foi obtido no ensaio a pH 3,0 e 8% (v/v) de P507. Em pH 1,0 e 2,0 os valores máximos observados de  $\beta_{Tb/Gd}$  foram obtidos com 13% (v/v) de P507, sendo 6,37 e 6,91, respectivamente.

Ao comparar os resultados dos extratantes utilizados, observou-se que o D<sub>2</sub>EHPA apresentou a maior extração de Tb e o P507 apresentou a melhor seletividade em relação à separação Tb/Gd. A maior extração com D<sub>2</sub>EHPA se obteve com a concentração de 18% e a alimentação em pH 1,5 extraiu 71% de Tb sendo o fator de separação igual a 4,49.

Figura 7: Diagrama de Pareto para os efeitos concentração de P507 e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.



Standardized Effect Estimate (Absolute Value)  
Pareto Chart of Standardized Effects; Variable:  $\beta$  (Tb/Gd) 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=1.02249 DV:  $\beta$  (Tb/Gd)

O maior fator de separação Tb/Gd observado com o D<sub>2</sub>EHPA foi 6,56 obtido com a concentração de 13% e com a solução de alimentação em pH 1,0. Nesta condição a extração do Tb foi 58%.

A maior extração de Tb com P507 se obteve com a concentração de 18% e com a alimentação em pH 3,0 se extraiu 46% de Tb tendo um fator de separação 5,51.

O maior fator de separação Tb/Gd obtido com o P507 foi 8,82 obtido com a concentração de 8% e com a solução de alimentação em pH 3,0. Nesta condição a extração do Tb foi 23%. Em pH 1,0 e 2,0 os valores máximos observados de  $\beta_{Tb/Gd}$  foram obtidos com 13% (v/v) de P507, sendo 6,37 e 6,91, respectivamente. Nestas condições a extração do Tb foi 28% e 32%, respectivamente.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliamos a influência da concentração dos extratantes D<sub>2</sub>EHPA e P507, assim como o pH da solução de alimentação na separação do gadolínio presente numa mistura de elementos terras-raras utilizando a técnica de extração por solventes. Verificamos que o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a



extração de Tb e Gd. Observamos que o D<sub>2</sub>EHPA apresentou a maior extração de Tb e o P507 apresentou a melhor seletividade em relação à separação Tb/Gd. Usando o D<sub>2</sub>EHPA a melhor condição de separação foi na concentração de 13% (v/v) e pH da solução de alimentação de 1,0. No caso do P507 a melhor condição de separação foi a concentração de 18% (v/v) e alimentação em pH 3,0. A próxima etapa do nosso trabalho será determinar os parâmetros para a separação do Tb e Gd em regime contínuo a partir da construção de isothermas de extração.

### **AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica ao CETEM pela oportunidade e ao meu orientador Ysrael Marrero Vera.

## REFERÊNCIAS

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

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.