

# ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE GADOLÍNIO A PARTIR DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM REGIME CONTÍNUO

## STUDY FOR THE SEPARATION OF GADOLINIUM FROM CONTINUOUS LIQUID-LIQUID EXTRACTION

**Amanda Friasça da Costa**

Aluna de Graduação de Química Industrial 8º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2018,  
Amandafriasca26@gmail.com

**Ysrael Marrero Vera**

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

### Resumo

As terras - raras são elementos (ETRs) de grande importância no cenário mundial atual, sendo produzidas principalmente pela China. O Brasil, embora possua grandes reservas de tais elementos, apresenta baixos índices de produção dos mesmos. Por se encontrarem juntos na natureza e por possuírem propriedades químicas semelhantes é um grande desafio sua separação tornando importante o contínuo estudo desta etapa. A técnica de separação mais utilizada para tal é a extração líquido-líquido. Este trabalho é o seguimento ao estudo da separação dos ETRs Térbio e Gadolínio que se iniciou há um ano, quando foi definido o pH da alimentação e qual extratante e sua concentração que resulta em uma separação mais efetiva em ensaios em batelada. Neste trabalho definimos os parâmetros para a operação de extração em regime contínuo destes elementos e com esses parâmetros definidos fez-se essa extração em escala semi-piloto. Foi obtido uma elevada recuperação do Térbio na fase orgânica (92,9%) e um alto grau de pureza do Gadolínio no refinado (94,4%), tendo um fator de separação Tb/Gd igual a 24,6.

**Palavras chave:** Gadolínio, Térbio, extração por solventes, P507

### Abstract

Rare earth elements (REEs) are of great importance in the current world scenario, being produced mainly by China. Although Brazil has large reserves of such elements, Brazil has low production rates. Because they are found together in nature and because they possess similar chemical properties, their separation is a great challenge, making the continuous study of this stage very important. The most commonly separation technique used is liquid-liquid extraction. This work is the follow-up to the study of the separation of the rare earth Terbium and Gadolinium that began a year ago when the pH of the feed was defined and which extractant and its concentration resulted in a more effective separation in batch extraction experiments. In this work we define the parameters for the continuous extraction operation of these elements and with these defined parameters the Gd and Tb extractions were done in a semi-pilot scale. A high recovery of Terbium in the organic phase (92.9%) and a high purity grade of the Gadolinium in the raffinate (94.4%) was obtained, having a Tb/Gd separation factor of 24.6.

**Keywords:** Gadolinium, Terbium, solvent extraction, P507

## 1. INTRODUÇÃO

As terras raras vêm ganhando espaço, nas últimas décadas, no mundo devido a suas muitas aplicações em setores de alta tecnologia, e principalmente porque cerca de 95% das matérias-primas que contêm os elementos terras-raras e cerca de 97% dos óxidos de terras-raras são produzidas na China (LIMA, 2012), fazendo com que eles tenham o controle sob o preço desses elementos, e dessa forma acabam estimulando com que outros países que possuam reservas desses elementos comecem a estudá-los. O Brasil é um país que se enquadra nesse perfil, uma vez que possui grandes reservas de monazitas, um mineral com grande ocorrência de elementos terras-raras (SUMÁRIO MINERAL 2015).

Mas a obtenção desses elementos não é uma tarefa fácil devido à dificuldade de separação deles, isso porque são elementos da série dos lantanídeos que são conhecidos por terem propriedades químicas similares. Uma técnica muito comumente usada para essa separação é a extração por solventes utilizando extratantes organofosforados ácidos.

O elemento Gadolínio tem aplicação na área nuclear, uma vez que ao ser misturado com o óxido de urânio é possível alcançar um fluxo de nêutrons constante durante o tempo de vida do elemento combustível. O gadolínio também tem aplicação na área médica, sendo o complexo Gd-EDTA aplicado, como contraste, em pessoas submetidas ao exame de ressonância magnética (Gupta & Krishnamurthy 2005).

## 2. OBJETIVOS

Definir a razão A/O e o número de estágios necessários para a extração em regime contínuo dos ETRs Gadolínio e Térbio a partir da construção das isotermas de extração do Gd e Tb. Realizar a extração Gd/Tb em planta semi - piloto.

## 3. METODOLOGIA

O licor clorídrico de ETRs usado como alimentação tinha uma concentração média de  $Gd_2O_3$  17,30 g.L<sup>-1</sup>,  $Tb_4O_7$  11,30 g.L<sup>-1</sup> e ajustado a pH 2,0. O extratante empregado foi o éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507) a 17% (v/v). O extratante, sua concentração e o pH do licor foram definidos em um estudo anterior (Costa et al, 2017).

As isotermas de extração foram obtidas a partir de um ensaio de extração em regime contínuo e em contra - corrente utilizando uma bateria de misturadores – de cantadores em série. O volume destes misturadores – decantadores é de 610 mL (240 mL decantador e misturador 370 mL). A concentração de cada ETR em fase aquosa e orgânica em cada estágio, após o estabelecimento do regime permanente, representa um ponto de equilíbrio da isoterma de extração. O tempo de contato das soluções aquosa e orgânica em cada célula é suficiente para alcançar o equilíbrio de extração em cada célula.

O refinado (fase aquosa após a extração) foi filtrado, primeiro em papel de celulose e depois em membrana de éster celulose de 0,2  $\mu$ m de tamanho de poro marca Química Moderna. O Gd e o Tb foram quantificados em fase aquosa a partir da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

O número de estágios e a razão A/O para extrair mais de 95% do elemento mais pesado (Tb) foi determinado aplicando a metodologia de McCabe - Thiele.

A partir das concentrações dos ETRs no refinado foi feita a isoterma de McCabe-Thiele e a partir dela se determinaram a razão A/O ideal e o número de estágios necessários para o teste em regime contínuo, que foi feito em uma planta semi-piloto de extração por solventes utilizando os parâmetros já mencionados.

A quantidade de cada elemento que foi extraída para a fase orgânica em cada célula de extração foi determinada utilizando a equação do balanço de massa (Equação 1). Outros parâmetros foram calculados como: porcentagem de extração acumulada nas células de extração (%E) (Equação 2), a pureza do Tórbio no extrato orgânico (Equação 3), pureza do Gadolínio no refinado (Equação 4) e a porcentagem de recuperação de cada elemento no circuito (%REC) (Equações 5 e 6).

$$[M]_{N(org)} = A/O \times ([M]_{N+1(aq)} - [M]_{N(aq)}) + [M]_{N-1(org)} \quad (1)$$

$$\%E = \frac{[M]_{alim} - [M]_{N(aq)}}{[M]_{alim}} \quad (2)$$

$$\text{Pureza Tb (\%)} = \frac{[Tb]_{extrato}}{[Gd]_{extrato} + [Tb]_{extrato}} \times 100 \quad (3)$$

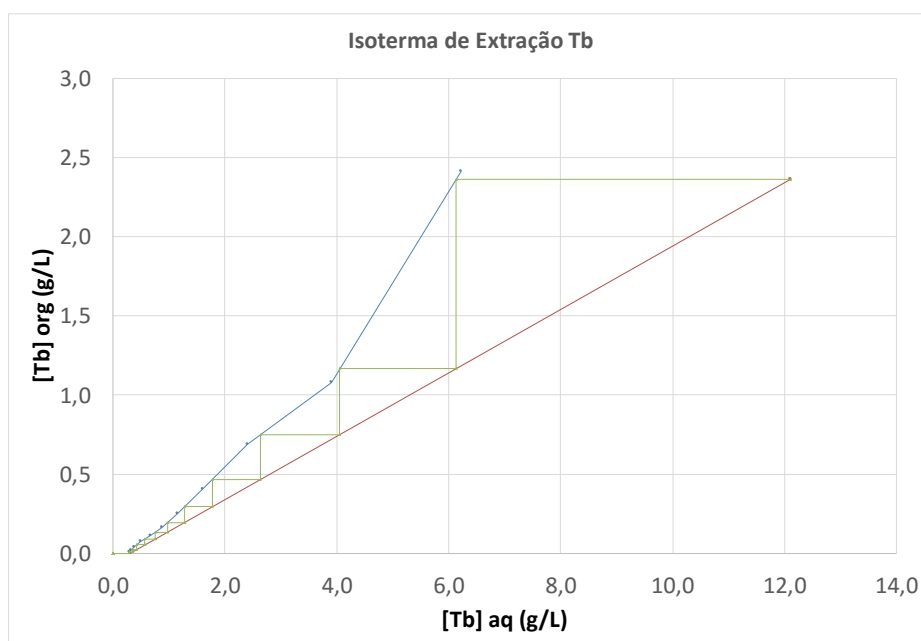
$$\text{Pureza Gd (\%)} = \frac{[Gd]_{refinado}}{[Gd]_{refinado} + [Tb]_{refinado}} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{ REC}_{Tb} = \frac{[Q_m]_{extrato}}{[Q_m]_{alim}} \times 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ REC}_{Gd} = \frac{[Q_m]_{refinado}}{[Q_m]_{alim}} \times 100 \quad (6)$$

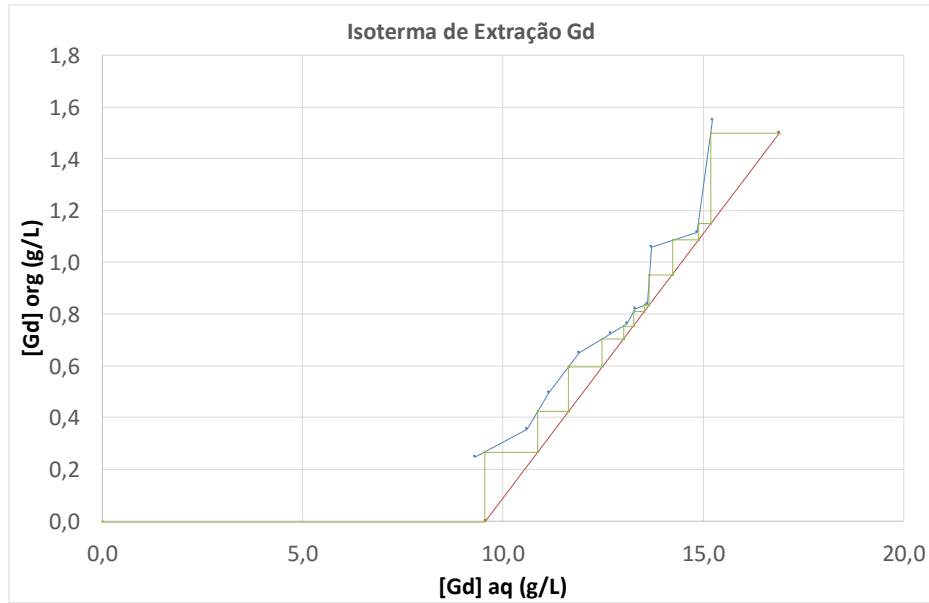
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de extração para Tb e Gd podem ser vistas nas Figuras 1 e 2. Teoricamente com 11 estágios e uma razão A/O 0,2 pode ser extraído 97,5% de Tórbio e 43,4% de Gadolínio, a partir de um licor sintético de ETRs em pH 2,0 e concentração de extratante P507 17% v/v.



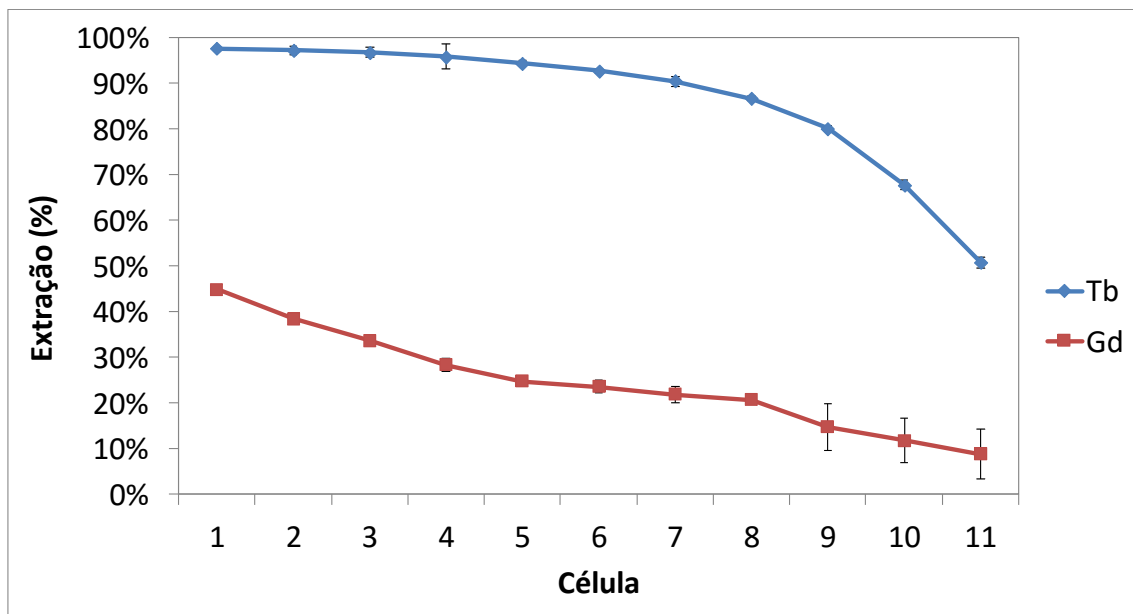
**Figura 1:** Isoterma de extração para o elemento Tb composição da alimentação  $[Tb_2O_3] = 11,30 \text{ gL}^{-1}$  e  $[Gd_2O_3] = 17,30 \text{ g.L}^{-1}$  em pH 2,0.

Depois de definidos a razão A/O e o número de estágios foi realizado o teste de extração em regime contínuo (Figura 3).



**Figura 2:** Isoterma de extração para o elemento Gd composição da alimentação  $[Tb_2O_3] = 11,30 \text{ gL}^{-1}$  e  $[Gd_2O_3] = 17,30 \text{ g.L}^{-1}$  em pH 2,0.

No ensaio de extração em regime contínuo, utilizando uma razão A/O de 0,19 e 11 estágios de extração, foram obtidas uma extração do elemento mais pesado de  $97,6 \pm 1,0\%$  e do mais leve  $44,0 \pm 2,2 \%$  com um fator de separação igual a  $24,6 \pm 1,5$ .



**Figura 3:** Valores de extração acumulados de Gd e Tb obtidos na planta de extração líquido – líquido.

**Tabela 1.** Valores de composição da alimentação, do orgânico carregado, do refinado, pureza e recuperação de Gd e Tb obtidos na planta de extração líquido-líquido do par Gd/Tb em regime contínuo.

<b>Composição Alimentação (g/L)</b>	<b>Composição Orgânico (g/L)</b>	<b>Composição Refinado (g/L)</b>	<b>Recuperação Tb Orgânico</b>	<b>Recuperação Gd Refinado</b>
Gd = 19,10 (59,6%) Tb = 12,95 (40,4%)	Gd = 1,6 (40,6%) Tb = 2,35 (59,4%)	Gd = 10,7 (94,4%) Tb = 0,64 (5,6%)	92,9%	56,0%

Na planta de extração realizada 92,9% do Tértbio foi recuperado no extratante orgânico e 56,0% do Gd foi recuperado no refinado. No refinado se obteve Gd com 94,4% de pureza e no orgânico carregado se obteve o Tb com 59,4% de pureza. Nas próximas etapas do estudo de separação Gd/Tb iremos a estudar a etapa de lavagem do orgânico carregado para remover o Gd que constitui uma impureza.

#### 4 CONCLUSÕES

Neste estudo obtivemos a razão A/O e o número de estágios necessários para realizar a extração por solventes em regime contínuo do par Gd/Tb. Estes parâmetros foram obtidos a partir da construção da isoterma de extração destes elementos e aplicando a metodologia de McCabe – Thiele. No ensaio de extração em regime contínuo, no refinado, se obteve gadolínio com alta pureza (94,4%) e a recuperação do térbio na fase orgânica foi elevada (92,9%). A próxima etapa da separação Gd/Tb será o estudo da etapa de lavagem da fase orgânica carregada para remover o gadolínio que constitui uma impureza.

#### 5 AGRADECIMENTOS

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

#### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, A. F.; NASCIMENTO, M.; VERA, Y. M. Separação de gadolínio e térbio usando a extração por solventes e empregando os extratantes P507 e D2EHPA. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 25. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017. 5p.
- GUPTA, C.K; KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.
- LIMA, P. C. R. Terras-raras: Elemento Estratégicos para o Brasil. Brasília, fevereiro/2012.
- 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
- SUMÁRIO MINERAL. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, vol. 35, março, 2015.