

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE DISPRÓSIO ORIGINÁRIO DE XENOTIMA A PARTIR DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE: ETAPAS DE EXTRAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO E LAVAGEM EM BATELADA.

STUDY FOR SEPARATION OF DYSPROSIUM ORIGINATED FROM XENOTIME USING SOLVENT EXTRACTION: CONTINUOUS SOLVENT EXTRACTION AND SCRUBBING STEPS

João Marcos Batista do Nascimento

Aluno de Graduação de Engenharia Química 5º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: outubro de 2017 a junho de 2019
joaombn97@gmail.com

Ysrael Marrero Vera

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

RESUMO

O presente estudo utiliza as condições ótimas de resultados prévios de extração por solvente de disprósio (Dy) e térbio (Tb), apresentados na JIC do ano passado, e extrapola essas condições para incluir o hólmio na matriz. A isoterma de extração do Dy foi obtida a partir de ensaios de extração em batelada com o objetivo de calcular o número de estágios teóricos e a razão volumétrica das fases aquosa e orgânica (Razão A/O) adequados para alcançar a máxima extração de Dy. Ensaios de lavagem da fase orgânica carregada da etapa de extração se realizaram visando encontrar as condições ótimas para lavagem do Tb, que impurifica a fase orgânica. Nos ensaios de lavagem de Tb se variaram a concentração de Dy e pH da solução de lavagem. As condições ótimas da extração em regime contínuo, definidas a partir da isoterma, foram 10 estágios de extração e uma razão A/O 0,5. A partir destas condições é possível extrair teoricamente 89,5% de Dy. Nestas condições foi realizada a extração em regime contínuo e se obteve as extrações de 55,7%, 91,8% e 99,6%, de Tb, Dy e Ho, respectivamente. A solução mais adequada para realizar a lavagem do Tb tem uma concentração de Dy_2O_3 de $1,56\text{ gL}^{-1}$ e pH 0,65. A partir desta solução de lavagem foi possível lavar em apenas um contato 77,1% de Tb. Na próxima etapa deste estudo será obtida a isoterma de lavagem do Tb e a partir desta se definirão o número de estágios e a razão A/O para lavar o Tb em regime contínuo.

Palavras-chave: extração por solvente regime contínuo, disprósio, lavagem.

ABSTRACT

The present study uses the optimum conditions of dysprosium (Dy) and terbium (Tb) solvent extraction results previously obtained and extrapolates these conditions to include holmium in the feed solution. The Dy extraction isotherm was obtained by solvent extraction batch tests in order to calculate the number of theoretical stages and the volumetric ratio of the aqueous and organic phases (A/O ratio) to achieve the maximum Dy extraction. Scrubbing tests of the loaded organic phase were performed to find the optimal conditions for removing terbium from the organic phase. In these assays the concentration of Dy and pH of the scrubbing solution were varied. The optimum continuous extraction conditions, defined from the isotherm, were 10 extraction stages and 0.5 A/O ratio. From these conditions it is possible to theoretically extract 89.5% of Dy. Under these conditions the continuous solvent extraction was carried out and 55.7%, 91.8% and 99.6% of Tb, Dy and Ho were extracted, respectively. The most suitable solution for Tb scrubbing from the organic phase has a concentration of Dy_2O_3 of 1.56 gL^{-1} and pH 0.65. Using this solution it was possible to remove in one simple contact 77.1% of Tb. In the next step of this study the Tb scrubbing isotherm will be obtained and from this the number of stages and the A/O ratio will be defined in order to scrub Tb in a continuous regime.

Keywords: continuous solvent extraction, dysprosium, scrubbing.

1. INTRODUÇÃO

Em um futuro próximo, o Brasil pode aumentar o consumo de elementos terras-raras (ETR) em virtude do aumento da produção de energia a partir de fontes renováveis, como por exemplo, a energia eólica (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os sistemas que convertem energia eólica em energia elétrica (geradores de energia eólica ou aerogeradores) são compostos por um ímã permanente que inclui em sua composição elementos terras-raras leves (praseodímio e neodímio) e também alguns médios e pesados, como disprósio, térbio e samário (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005).

No Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) estamos elaborando um fluxograma de processo para processamento de minério oriundo da Mina do Pitinga - AM, com objetivo de produzir soluções contendo terras-raras pesadas e separar a fração rica em disprósio como subsídio à produção de ímãs. A separação e obtenção de disprósio será realizada em 3 etapas: 1) etapa de extração do disprósio, 2) etapas de lavagem do térbio da solução orgânica e 3) uma etapa de reextração. Em trabalho anterior realizamos o estudo da etapa de extração do disprósio em batelada e definimos o melhor extratante, o melhor pH da solução de alimentação. Neste trabalho estudaremos a extração do disprósio em regime contínuo, assim como a etapa de lavagem do elemento térbio que constitui uma impureza da solução orgânica carregada de ETR obtida na etapa de extração.

2. OBJETIVO

Os objetivos deste estudo foram determinar os parâmetros operacionais da extração em regime contínuo dos ETR Tb, Dy e Ho, assim como determinar a composição adequada para lavar o térbio, da fase orgânica.

3. METODOLOGIA

A isoterma de extração foi obtida a partir de ensaios de extração por solvente em batelada. Uma solução aquosa sintética foi preparada cuja composição era 4,74 g/L de Tb_4O_7 , 3,18g/L de Dy_2O_3 e 29,44g/L de Ho_2O_3 . Essa proporção mimetiza aquela encontrada no mineral da xenotima de forma que a concentração de térbio é igual à soma da concentração dos ETR mais leves que o Dy e a concentração de hólmio é igual à soma da concentração dos ETR mais pesados que o Dy. Os óxidos foram digeridos com ácido clorídrico concentrado a quente, usando uma placa agitadora de aquecimento. O pH da solução foi ajustado para 1 com NaOH ou HCl. A fase orgânica foi preparada com P507 ao 26% em iso-parafina (Nascimento, J.M.B & Vera, Y.M.)

Nos testes para a obtenção da isoterma de extração as duas fases foram postas em contato direto em sete funis de separação, com 30 mL fixos da fase aquosa, variando o volume da fase orgânica de 3,75mL até 240 mL, compreendendo assim as razões A/O de 8 até 1/8. Os funis foram agitados por 30 min a 300 RPM numa mesa agitadora. Após a mistura e desagregação das fases a fase aquosa foi filtrada, por gravidade através de um papel de filtro de celulose suportado num funil de vidro e depois filtrada à vácuo através de uma membrana de nitrato de celulose, com tamanho de poro de 0,22 μm . As filtrações tinham o objetivo de retirar o excesso de solução orgânica presente na fase aquosa.

Os refinados foram analisados quanto ao pH e a concentração de Dy, Tb e Ho. A concentração dos ETR na fase orgânica foi calculada por balanço de massa (Eq. 1). A concentração do Dy e do Ho se determinou por espectrofotometria UV – Vis (a absorbância do Dy foi medida em 806 nm e a do Ho em 641 nm), em cubetas de quartzo de 50 mm. A concentração do Tb foi determinada através de Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e o teor total de terras-raras foi determinado pela titulação volumétrica com EDTA e indicador de xilenol laranja. O titulador automático Titrino Plus da Metrohm foi usado (KINNUNEN & WENNERSTRAND, 1957).

Com a curva de equilíbrio de extração obtida, o número de estágios requerido para extração máxima de disprósio foi determinado, junto com a razão A/O, aplicando o Método de McCabe – Thiele.

Uma planta de extração, com o número de estágios e razão A/O antes definidos, foi posta em operação e uma fase orgânica carregada de ETR foi gerada. Uma alíquota da fase aquosa foi retirada de cada célula para determinar a concentração em fase orgânica dos ETR de acordo com a equação de balanço de massa (Equação 2).

$$[M]_o = \frac{A}{O} \{ [M]_{aq}^i - [M]_{aq}^{eq} \} \quad (1)$$

$$[M]_o^N = \frac{A}{O} \{ [M]_{aq}^{N+1} - [M]_{aq}^N \} + [M]_o^{N-1} \quad (2)$$

Na Equação (1) $[M]_{aq}^i$ e $[M]_{aq}^{eq}$ são as concentrações de um determinado ETR na alimentação e no equilíbrio, respectivamente. Na equação (2) $[M]_o^N$ e $[M]_o^{N-1}$ são as concentrações de um determinado ETR na fase orgânica na célula N e na célula N-1, respectivamente. Os termos $[M]_{aq}^N$ e $[M]_{aq}^{N+1}$ são as concentrações de um determinado ETR na fase aquosa nas células N e N-1, respectivamente.

Ensaio de lavagem em batelada do térbio extraído foram conduzidos testando duas variáveis: concentração de disprósio e pH da solução de lavagem. As concentrações de Dy_2O_3 foram definidas em 1,04; 1,56 e 2,08 gL^{-1} . As concentrações de disprósio na solução de lavagem foram iguais a 0, 50% e 100% de excesso da concentração de térbio (em base molar) presente na fase orgânica carregada. O pH nos ensaios foram definidos numa faixa em que não houvesse precipitação dos ETR. Os pHs 1,0; 3,0 e 5,0 foram inicialmente escolhidos, mas 3,0 e 5,0 lavaram quantidades desprezíveis de ETR, então novos ensaios com os pHs 0,65; 1,0 e 1,35 foram conduzidos.

Nos ensaios de lavagem a fase orgânica usada foi o orgânico carregado produzido na planta de extração. O volume usado de cada fase foi de 30 mL e foram contatadas em pequenos frascos de vidro, nas mesmas condições de agitação da isoterma de extração. Os ensaios foram feitos combinando cada um dos valores das duas variáveis, gerando 9 condições diferentes. Eles foram feitos em triplicata, com uma triplicata dos pontos centrais, totalizando 33 ensaios. Nos ensaios de lavagem se determinaram o % de Lavagem do Tb e do Ho e o % de Extração do Dy (Equações 3 e 4). As concentrações dos ETR em fase orgânica se determinaram também (Eq. 1), além do fator de separação Tb/Dy (β Tb/Dy) de acordo com a Equação (5).

$$\%Lavagem(Tb \text{ ou } Ho) = \frac{[M]_o^i - [M]_o^{eq}}{[M]_o^i} \times 100 \quad (3)$$

$$\%Extração(Dy) = \frac{[Dy]_{aq}^{sol.lav.} - [Dy]_{aq}^{eq}}{[Dy]_{aq}^{sol.lav.}} \times 100 \quad (4)$$

$$\beta_{Tb/Dy} = \frac{D_{Tb}}{D_{Dy}} = \frac{[Tb]_{aq}^{eq} / [Tb]_o^{eq}}{[Dy]_{aq}^{eq} / [Dy]_o^{eq}} \quad (5)$$

Na equação (3) $[M]_o^i$ e $[M]_o^{eq}$ são as concentrações de Tb ou Ho no orgânico carregado antes da extração e depois da extração (no equilíbrio), respectivamente. Na equação (4) $[Dy]_{aq}^{sol.lav.}$ e $[Dy]_{aq}^{eq}$ são as concentrações de Dy na solução de lavagem e no refinado depois da lavagem (equilíbrio). Na equação (5) D_{Tb} e D_{Dy} são os coeficientes de distribuição de Tb e Dy, respectivamente e $[Tb]_{aq}^{eq}$, $[Tb]_o^{eq}$, $[Dy]_{aq}^{eq}$ e $[Dy]_o^{eq}$ são as concentrações de Tb e Dy no equilíbrio nas fases aquosa e orgânica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico da Figura 1A mostra a isoterma de extração para o disprósio (curva superior). Os eixos x e y, respectivamente, representam as concentrações de disprósio em fase aquosa (refinado) e em fase orgânica quando o sistema de extração está em equilíbrio químico. A reta de operação (reta inferior à isoterma de extração) é dada pelos valores de concentração de Dy na entrada e saída da planta das soluções aquosa e orgânica e sua inclinação é numericamente igual à razão A/O. O número de estágios é dado pelo número de degraus formados pelas intercepções de linhas horizontais e verticais traçadas entre a isoterma de extração e a linha de operação.

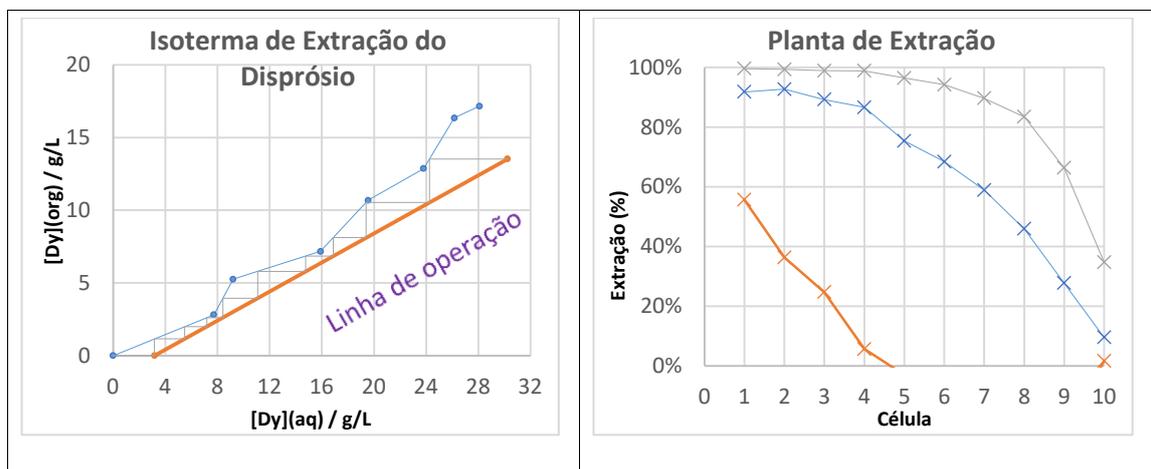


Figura 1A: Isoterma de extração do Dy obtida em batelada.

Figura 1B: Planta de extração por solvente em regime contínuo. Tb (-x-); Dy (-x-); Ho (-x-).

De acordo com o diagrama de McCabe – Thiele em 10 estágios teóricos de extração e usando uma razão A/O de 0,5 é possível extrair 89,5% de disprósio.

Uma planta de extração foi operada nas condições anteriormente definidas e gerou uma fase orgânica carregada. As extrações do Tb, Dy e Ho foram 55,7%, 91,8% e 99,6%, respectivamente. As concentrações de térbio, disprósio e hólmio na fase orgânica foram determinadas por balanço de massa sendo elas iguais a 1,0 g/L de Tb_4O_7 , 1,5 g/L de Dy_2O_3 e 14,3 g/L de Ho_2O_3 (Figura 1B).

O objetivo da adição de Dy à solução de lavagem foi favorecer a transferência do Tb da fase orgânica para a aquosa a partir da troca entre o Tb, presente na fase orgânica, e o Dy da solução de lavagem. Desta forma o Tb é removido da solução orgânica e a solução orgânica se enriquece em Dy. Os complexos de Dy-P507 são ligeiramente mais estáveis que os de Tb-P507, devido a sua maior razão carga/raio (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005).

A análise dos resultados a partir do gráfico de Pareto e da Superfície de Resposta da lavagem do térbio mostraram que o pH e a $[Dy_2O_3]$ favorecem a lavagem do Tb e que o pH exerce uma influência mais preponderante que a $[Dy_2O_3]$. Não mostramos aqui esses gráficos.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios de lavagem da fase orgânica realizados em bateladas usando soluções com diferentes concentrações de disprósio e pHs.

Tabela 1: Resultados dos ensaios de lavagem da fase orgânica com soluções de diferentes pH e $[\text{Dy}_2\text{O}_3]$.

| $[\text{Dy}_2\text{O}_3]$ g/L | pH | Lavagem Tb (%) | Lavagem Ho (%) | Extração Dy (%) | $\beta_{\text{Tb/Dy}}$ | [Tb]org (g/L) | [Ho]org (g/L) | [Dy]org (g/L) |
|-------------------------------|------|----------------|----------------|-----------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 1,04 | 0,65 | (71,8 ± 10,9)% | (23,3 ± 1,6)% | (9,4 ± 5,2)% | 4,7 ± 2,3 | 0,25 ± 0,09 | 9,57 ± 0,20 | 1,42 ± 0,05 |
| 1,04 | 1,0 | (25,7 ± 0,1)% | (5,1 ± 0,2)% | (78,1 ± 1,0)% | 3,4 ± 0,1 | 0,65 ± 0,01 | 11,83 ± 0,02 | 2,08 ± 0,01 |
| 1,04 | 1,35 | (2,27 ± 0,1)% | (0,4 ± 0,0)% | (97,9 ± 0,0)% | 2,6 ± 0,0 | 0,57 ± 0,50 | 8,28 ± 7,17 | 2,27 ± 0,00 |
| 1,56 | 0,65 | (77,1 ± 2,3)% | (24,9 ± 0,8)% | (21,4 ± 0,0)% | 5,0 ± 0,7 | 0,20 ± 0,02 | 9,37 ± 0,10 | 1,63 ± 0,00 |
| 1,56 | 1,0 | (28,2 ± 4,6)% | (5,4 ± 1,4)% | (83,6 ± 3,3)% | 3,3 ± 0,5 | 0,63 ± 0,04 | 11,80 ± 0,18 | 2,69 ± 0,00 |
| 1,56 | 1,35 | (4,2 ± 0,7)% | (0,7 ± 0,0)% | (97,1 ± 0,0)% | 2,9 ± 0,5 | 0,84 ± 0,01 | 12,38 ± 0,01 | 2,69 ± 0,00 |
| 2,08 | 0,65 | (93,8 ± 8,1)% | (30,5 ± 1,6)% | (15,8 ± 5,3)% | 13,6 ± 9,9 | 0,05 ± 0,07 | 8,67 ± 0,20 | 1,63 ± 0,10 |
| 2,08 | 1,0 | (1,5 ± 0,7)% | (0,2 ± 0,1)% | (99,3 ± 0,3)% | 3,7 ± 0,0 | 0,87 ± 0,01 | 12,44 ± 0,02 | 3,22 ± 0,01 |
| 2,08 | 1,35 | (7,9 ± 0,0)% | (1,3 ± 0,1)% | (95,8 ± 0,0)% | 3,4 ± 0,0 | 0,81 ± 0,00 | 12,30 ± 0,01 | 3,15 ± 0,00 |

Os resultados dos ensaios de lavagem em batelada mostraram que, em todas as condições avaliadas o Tb e o Ho foram lavados da solução orgânica e o Dy foi extraído pela fase orgânica. Além disso, a composição mais adequada para a lavagem tinha pH 0,65 e $[\text{Dy}_2\text{O}_3]$ 1,56 g L⁻¹. Nesta condição se obteve a maior seletividade na lavagem, pois o $\beta_{\text{Tb/Dy}}$ é o maior observado e igual a 5,0 ± 0,7.

5. CONCLUSÕES

No estudo realizado se definiram os parâmetros para a operação de extração de disprósio em regime contínuo presente numa solução de Tb, Dy e Ho. Ao mesmo tempo, se determinou a composição da solução de lavagem do Tb que impurifica a fase orgânica. As condições ótimas para a extração do Dy em regime contínuo foram usando 10 estágios de extração em contracorrente e uma razão A/O 0,5. A solução de lavagem mais adequada continha 1,56 g L⁻¹ Dy₂O₃ e pH 0,65. A próxima etapa deste estudo será a obtenção da isoterma de lavagem usando uma solução com composição já definida aqui visando determinar o número de estágios e razão A/O da lavagem do Tb em regime contínuo.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao meu orientador Ysrael Marrero Vera e à bolsista de mestrado Izabel Nunes Ivancko.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUPTA, C.K; KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.
- NASCIMENTO, J.M.B., VERA, Y.M. Estudos preliminares da separação de disprósio originário de xenotima a partir da extração por solventes. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 26. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. 5p.
- KINNUNEN, J.; WENNERSTRAND, B. Some further applications of xylenol orange as an indicator in the EDTA titration. Chem. Anal., v. 46 p. 92-93, 1957.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras/Francisco Eduardo Lapido-loureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 216: II.