



ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE SAMÁRIO E EURÓPIO A PARTIR DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

SANTOS, G.¹, VERA, Y.M.¹

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Competências Técnicas (COCPT), Divisão de Metalurgia Extrativa e Bioprocessos (DIMEB). e-mail: gabriel.sts15@gmail.com

²Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Competências Técnicas (COCPT), Divisão de Metalurgia Extrativa e Bioprocessos (DIMEB). e-mail: yvera@cetem.gov.br

RESUMO

A importância que nas últimas décadas vem se dando aos elementos terras-raras (ETR) se deve ao grande número de aplicações na indústria de alta tecnologia que estes elementos têm. Atualmente a separação dos ETR na indústria é realizada principalmente a partir da técnica de extração por solvente (SX) e entre os tipos de extratantes mais usados se encontram os ácidos organofosforados. A separação dos elementos terras-raras adjacentes constitui um grande desafio devido à semelhança no comportamento químico deles o que resulta em um processo de extração com pouca seletividade. A adição de ácido láctico no sistema de extração mostrou que melhora a extração e a seletividade da extração dos elementos Eu/Sm. O objetivo deste trabalho foi comparar a extração de Sm e Eu em regime contínuo em presença ou não de ácido láctico no sistema de extração. Os ensaios de extração por solvente em regime contínuo mostraram que a adição de ácido láctico favoreceu a extração e seletividade da separação Sm/Eu. No ensaio de melhores resultados se usou uma mistura de P507 (8%) e D2EHPA (2%), ácido láctico 0,3 mol L⁻¹ e pH 3,0 e nele se recuperou 96,5% do európio na fase orgânica. Os ensaios futuros abarcarão o estudo da etapa de lavagem do extrato orgânico carregado produzido na etapa de extração.

PALAVRAS-CHAVE: Samário, Európio, Extração por solvente, Elementos terras-raras.

ABSTRACT

The importance of Rare Earth Elements (REE) in recent decades is due to the large number of applications in the high technology industry that these elements have. Currently the separation of the REE in the industry is carried out mainly from solvent extraction (SX) and among the most used types of extractant are the organophosphorus acids. The separation of the adjacent rare earth elements is a major challenge due to the similarity in their chemical behavior resulting in a low selectivity extraction process. The addition of lactic acid in the extraction system showed that it improves the extraction and selectivity of the extraction of Eu/Sm elements. The objective of this work was to compare the continuous extraction of Sm and Eu in presence or not of lactic acid in the extraction system. Continuous solvent extraction experiments showed that the addition of lactic acid favored extraction and selectivity of Sm/Eu separation. In the most suitable extraction assay was used a mixture of P507 (8%) and D2EHPA (2%), lactic acid 0.3 mol L⁻¹ and pH 3.0 resulting in 96.5% of the europium recovered in the organic phase. Future experiments will focus on the step of scrubbing of the loaded organic phase produced in the extraction stage.

KEYWORDS: Samarium, Europium, Solvent extraction, Rare earth elements.

1. INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras - Raras (ETR) são essenciais para o desenvolvimento da indústria de alta tecnologia. Entre suas aplicações mais importantes estão a fabricação de catalisadores de reações químicas como a do craqueamento do petróleo, a produção de lasers e de ligas metálicas especiais, assim como de ímãs que geram campos magnéticos de alta intensidade que são usados na construção de celulares, discos rígidos de computadores e laptops, aerogeradores e motores elétricos. A expectativa com a mudança da atual matriz energética, que está baseada na queima de combustíveis fósseis, por uma matriz energética, baseada na obtenção de energia a partir de fontes renováveis, como a energia eólica e solar, além da inserção no mercado dos veículos de motor elétrico, é a principal razão que torna os ETR tão relevantes hoje em dia (Gupta e Krishnamurthy 2005).

A extração por solvente é a técnica mais comumente empregada para separar os ETR e os extratantes ácidos organofosforados são os mais vastamente utilizados na indústria (Ritcey 2006). A separação dos ETR, a partir da técnica de extração por solvente, tem sido estudada nos últimos anos no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Entre os estudos realizados encontra-se, a separação de ETR leves de médios e pesados (Nascimento et al., 2014) e a separação de ETRs leves empregando extratantes ácidos organofosforados (Scal et al., 2016; Gomes et al., 2017).

Recentemente no CETEM foi iniciado o estudo da separação dos ETR médios e pesados a partir de um licor clorídrico destes elementos. Em um estudo anterior foram realizados ensaios de extração por solvente em batelada onde foram definidas as condições para separação do gadolínio Eu/Sm (pH da solução de alimentação de alimentação, extratante e sua concentração, grau de saponificação deste e concentração de ácido láctico na solução de alimentação aquosa) (Santos e Vera 2017, 2018). O presente trabalho é a continuação do estudo da separação Eu/Sm agora iniciando uma nova etapa que é o estudo da operação de separação em regime contínuo.

O elemento terra – rara, samário, é usado, 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. Por outra parte, vários fósforos vermelhos comerciais são baseados em európio para TV em cores, telas de computador e lâmpadas fluorescentes. Sua luminescência também é valiosa em aplicações médicas, cirúrgicas e bioquímicas. (Gupta e Krishnamurthy 2005).

Os objetivos deste trabalho foram estudar a extração em regime contínuo dos ETRs európio e samário usando extratantes organofosforados. Foi determinado o número de estágios e a razão A/O da extração de Eu/Sm em regime contínuo a partir das isotermas de extração e aplicando a Metodologia McCabe - Thiele. Foi realizada a extração por solvente em regime contínuo de Sm/Eu em escala semi – piloto com e sem a adição de ácido láctico no meio de extração.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes químicos

A solução de alimentação de ETR foi preparada a partir da digestão com HCl PA concentrado (12 mol L^{-1}) dos óxidos dos respectivos elementos. A concentração de cada ETR

no licor de alimentação expressa como óxido foi 15,34 g L⁻¹ de Sm₂O₃, 11,32 g L⁻¹ de Eu₂O₃. Os elementos Sm e Eu existem no meio clorídrico majoritariamente como íons livres (M³⁺) e como complexos clorídricos e em menor quantidade com 1 ou 2 átomo de cloro (MCl²⁻, MCl₂⁻). Os óxidos de ETRs foram adquiridos na *Pacific Industrial Development Corporation*. O pH da solução de alimentação foi ajustado com NaOH sólido PA. Os reagentes HCl concentrado, NaOH sólido e ácido láctico, foram adquiridos com a Vetec Química/Sigma-Aldrich.

Os extratantes utilizados foram o P507 (2-etilhexil fosfônico éster mono-2-etilhexil) e o D2EHPA (ácido di- (2-etilhexil) fosfórico) fornecido pela Aodachem China. O querosene comercial, fornecido pela Ypiranga Brasil, foi usado como diluente.

2.2 Ensaios de extração por solvente em batelada para a obtenção de isoterma de extração

Os experimentos de extração em batelada e em escala de bancada, para a construção da isoterma de extração, foram realizados variando neles a razão volumétrica da fase aquosa e da fase orgânica (A/O) entre 0,125 e 10. A alimentação de ETR e o extratante foram agitados durante 30 minutos e a 250 RPM em funis de separação. O tempo de desagregação das fases foi de 30 minutos. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e em triplicata. A concentração de P507 usada foi 0,3 mol L⁻¹ (10% v/v) e quando foi usada a mistura de P507 e D2EHPA as concentrações deles foram 0,24 mol L⁻¹ (8% v/v) e 0,06 mol L⁻¹ (2% v/v).

2.3 Ensaios de extração por solvente em regime contínuo

Os experimentos de extração por solvente em regime contínuo foram realizados em contracorrente usando células de extração do tipo misturador – decantador colocadas em série (volume do misturador 240 mL e do decantador 370 mL).

Os ensaios de extração de Sm e Eu em regime contínuo foram realizados em três condições diferentes, detalhadas a seguir:

1. Extratante P507 10% (v/v) e licor de Sm/Eu sem ácido láctico e pH 2,0.
2. Extratante P507 10% (v/v) e licor de Sm/Eu contendo 0,3 mol L⁻¹ de ácido láctico e pH 3,0.
3. Extratante P507 8% (v/v) e D2EHPA 2% (v/v) e licor de Sm/Eu contendo 0,3 mol L⁻¹ de ácido láctico e pH 3,0.

2.4 Análises químicas e cálculos de parâmetros

A concentração de samário e európio em solução aquosa foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Os comprimentos de onda em que foram lidas as absorvâncias foram 401 nm e 394 nm, para Sm e Eu, respectivamente.

A partir das concentrações de Sm e Eu na fase aquosa em cada célula de extração determinara-se a concentração na fase orgânica em cada célula de extração (Eq. 1) e a quantidade extraída de cada elemento em cada célula de extração (Eq. 2). Além disso, também se calcularam outros parâmetros como: fator de separação ($\beta_{Eu/Sm}$) e a porcentagem de recuperação do Sm e Eu no extrato orgânico e no refinado (%REC) (Eq. 3 - 6).

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

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

$$D = \frac{[M]_{extrato}}{[M]_{refinado}} \quad (3)$$

$$\beta_{M1/M2} = \frac{D_1}{D_2} \quad (4)$$

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

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

Nas equações anteriores $[M]_{N(org)}$ ($g L^{-1}$) e $[M]_{N(aq)}$ ($g L^{-1}$) representam as concentrações de cada ETR na saída da célula N nas fases orgânica e aquosa, respectivamente. $[Q_m]_{extrato}$ ($mg min^{-1}$) e $[Q_m]_{refinado}$ ($mg min^{-1}$) representam as vazões mássicas de cada elemento na saída do circuito de extração nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isotermas de Extração

Os diagramas de McCabe-Thiele da extração de Sm e Eu a partir de uma solução aquosa de Sm/Eu em pH 2,0 sem adição de ácido láctico são mostrados na Fig. 1. De acordo com a metodologia de McCabe - Thiele, após 7 estágios de extração em contracorrente e usando uma relação A/O de 1:10, os percentuais correspondentes de extração de Sm e Eu foram 66% e 84%.

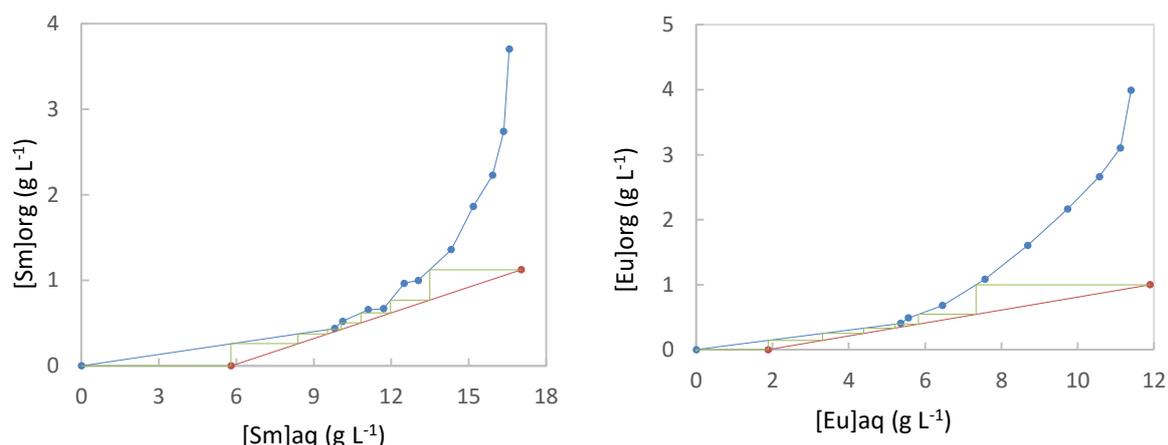


Figura 1. Isotermas de extração de Sm e Eu obtidas em ensaios de extração por solvente em batelada. Extratante P507 10% (v/v). Alimentação Sm_2O_3 15,34 $g L^{-1}$ e Eu_2O_3 11,32 $g L^{-1}$, pH 2,0, HLac 0,0 $mol L^{-1}$.

Os diagramas de McCabe-Thiele da extração de Sm e Eu a partir de solução aquosa Sm/Eu contendo ácido láctico 0,3 $mol L^{-1}$ em pH 3,0 mostram que são necessários 11 estágios e uma relação A/O de 3:10 para extrair 90% e 99% de Sm e Eu, respectivamente (Fig. 2). A extração dos ETR aumentou em presença do ácido láctico. Apesar do número de estágios ter aumentado de 7 (ensaio sem ácido láctico) para 11 (ensaio com ácido láctico), houve uma

aumento da razão A/O de 0,1 para 0,3. O aumento em 3 vezes da razão A/O significa uma economia de extratante.

O ácido láctico (HLac) é um ácido fraco que se ioniza parcialmente na água, e seu pKa é 3,86. No pH da alimentação solução (pH 3,0), ácido láctico está 13,6% ionizado na forma de íons lactato (Lac^-) (Eq. 7). Os ácidos organofosforados (H_2A_2) trocam íons de hidrogênio com os íons de ETR presentes na fase aquosa (Eq. 8). Em solução aquosa, os íons lactato se combinam com os íons de hidrogênio liberados pelo extratante orgânico (Eq. 9). Assim, os íons lactato neutralizam parte dos íons H^+ e impedem um aumento drástico da acidez da solução aquosa, melhorando a extração e separação dos ETR.

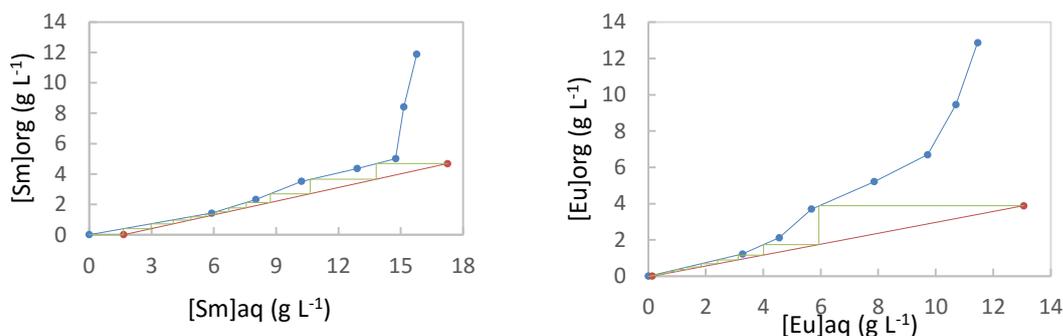


Figura 2. Isotermas de extração do Sm e Eu obtidas em ensaios de extração por solvente em batelada. Extratante P507 10% (v/v). Alimentação Sm_2O_3 15,34 g L^{-1} e Eu_2O_3 11,32 g L^{-1} , pH 3,0, HLac 0,3 mol L^{-1} .

3.2 Extração por Solvente em Regime Contínuo

Foi realizada a extração do Sm/Eu em regime contínuo na ausência e presença de ácido láctico (Fig. 3 e 4). O número de estágios e a razão A/O foram determinados anteriormente a partir dos diagramas de McCabe – Thiele (Fig.1 e 2).

As condições dos ensaios de extração em regime contínuo e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

A pesar do aumento da extração do Eu, quando foi adicionado o ácido láctico (0,3 mol L^{-1}), não foi extraído este elemento completamente. Como o objetivo é extrair 100% do Eu foi realizado um novo ensaio de extração em regime contínuo usando como extratante uma mistura de P507 e D2EHPA. O D2EHPA tem maior afinidade pelos ETR do que o P507 o que aumenta a extração destes. O número de estágios, a razão A/O, a concentração de HLac e o pH da alimentação foram mantidos iguais ao ensaio com P507 10% (v/v) em presença de ácido láctico (Fig. 5).

A preferência da extração dos extratante pelos ETR observada foi $Eu > Sm$. A extração acumulada dos lantanídeos aumentou com a adição do ácido láctico à alimentação. A extração acumulada de Eu aumentou de 71,0% para 90,7% e a de Sm aumentou de 51% para

73,1% quando a concentração do ácido láctico aumentou de 0 a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. O fator de separação Eu/Sm aumentou de 2,48 para 3,58 quando se adicionou ácido láctico ao sistema extratante. O uso da mistura de extratantes D2EHPA (2%) e P507 (8%) aumentou as extrações de Sm e Eu para 94,4% e 95,8%, respectivamente, contudo reduziu-se consideravelmente a seletividade da extração ao diminuir o fator de separação Eu/Sm para 1,36.

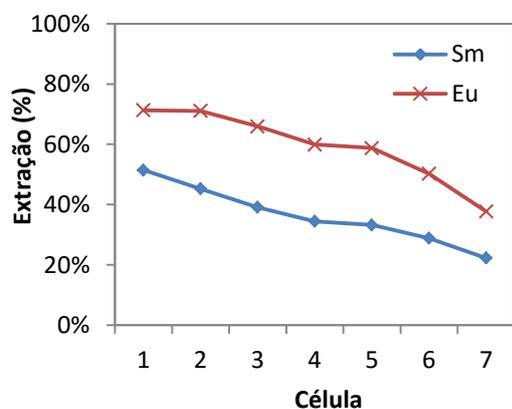


Figura 3. Extração de Sm e Eu acumuladas obtidas no circuito de extração por solvente em contracorrente. Extratante P507 10% (v/v). Alimentação Sm_2O_3 $15,34 \text{ g L}^{-1}$ e Eu_2O_3 $11,32 \text{ g L}^{-1}$, pH 2,0, [HLac] $0,0 \text{ mol L}^{-1}$, razão A/O 1:10.

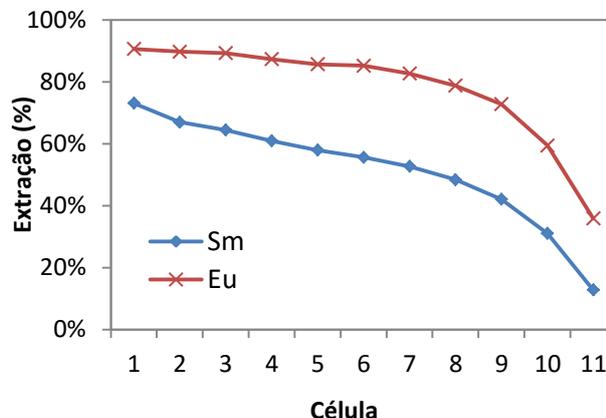


Figura 4. Extração de Sm e Eu acumuladas obtidas no circuito de extração por solvente em contracorrente. Extratante P507 10% (v/v). Alimentação Sm_2O_3 $15,34 \text{ g L}^{-1}$ e Eu_2O_3 $11,32 \text{ g L}^{-1}$, pH 3,0, [HLac] $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, razão A/O 3:10.

A alimentação aquosa usadas nos testes de SX estava composta de 57,5% de Sm_2O_3 e 42,5% de Eu_2O_3 . O objetivo dos ensaios de SX é separar os elementos Sm e Eu de forma a concentrar, o máximo possível, o Eu na fase orgânica e o Sm na fase aquosa.

Tabela 1. Condições e resultados dos ensaios de extração por solvente de Sm e Eu em regime contínuo.

Condições						Resultados			
Teste	Extratante (%)	pH	Nº Estágios	A/O	[HLac] (mol L^{-1})	Extração (%)	β Eu/Sm	Composição Extrato (g L^{-1})	Pureza no Extrato (%)
1	P507 10%	2,0	7	0,13	0,0	Sm: 51,5 Eu: 71,3	2,48	Sm: 1,16 Eu: 1,14 Total: 2,3	Sm: 50,4 Eu: 49,6
2	P507 10%	3,0	11	0,31	0,3	Sm: 73,1 Eu: 90,7	3,58	Sm: 4,13 Eu: 3,89 Total: 8,01	Sm: 51,5 Eu: 48,5
3	P507 8% + D2EHPA 2%	3,0	11	0,29	0,3	Sm: 94,4 Eu: 95,8	1,36	Sm: 4,90 Eu: 3,65 Total: 8,54	Sm: 57,3 Eu: 42,7

Dos três ensaios realizados, o teste usando P507 10% e HLac $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (Teste 2, Tab. 1 e 2) foi no que se produziu um extrato orgânico com a maior concentração de Eu ($3,89 \text{ g L}^{-1}$) e se obteve uma maior vazão mássica de Eu no extrato orgânico ($155,5 \text{ mg min}^{-1}$). O extrato orgânico com maior pureza do Eu foi obtido no ensaio sem a adição de HLac (Teste 1), no entanto a concentração do Eu obtida neste teste foi aproximadamente 3 vezes menor

do que a concentração obtida no Teste 2. No Teste 3 se obteve a maior recuperação de Eu no extrato orgânico (96,5%).

O teste de SX em que foi utilizado o P507 (10%) sem a adição de HLac (Teste 1, Tab. 1 e 2) foi no que se obteve um refinado com a maior concentração de Sm (8,52 g L⁻¹), maior vazão mássica de Sm no refinado (85,2 mg min⁻¹) e maior recuperação de Sm no refinado (42,4%). No Teste 2 se obteve um refinado com maior pureza de Sm (79,2%) (Tab. 1 e2).

Tabela 2. Resultados dos ensaios de extração por solvente de Sm e Eu em regime contínuo.

Resultados						
Teste	Vazão Mássica Extrato (mg min ⁻¹)	Recuperação no Extrato (%)	Composição Refinado (g L ⁻¹)	Pureza no Refinado (%)	Vazão Mássica Refinado (mg min ⁻¹)	Recuperação no Refinado (%)
1	Sm: 115,8	Sm: 57,6	Sm: 8,52	Sm: 70.4	Sm: 85,2	Sm: 42,4
	Eu: 113,9	Eu: 76,1	Eu: 3,58	Eu: 29.6	Eu: 35,8	Eu: 23,9
	Total: 229,7		Total: 12,1		Total: 121,0	
2	Sm: 165,1	Sm: 73,7	Sm: 4,90	Sm: 79.2	Sm: 58,8	Sm: 26,3
	Eu: 155,5	Eu: 90,9	Eu: 1,29	Eu: 20.8	Eu: 15,5	Eu: 9,1
	Total: 320,6		Total: 6,19		Total: 74,3	
3	Sm: 195,9	Sm: 95,3	Sm: 0,55	Sm: 64.4	Sm: 9,7	Sm: 4,7
	Eu: 145,8	Eu: 96,5	Eu: 1,00	Eu: 35.6	Eu: 5,3	Eu: 3,5
	Total: 341,7		Total: 1,55		Total: 14,9	

Analisando os resultados antes expostos podemos dizer que as condições do Teste 2 são as mais apropriadas para obter európio no extrato orgânico enquanto que as condições do Teste 1 são as mais adequadas para obter samário no refinado. No entanto, no Teste 2 não se recupera 100% de Eu no extrato (apenas 90,9%). No Teste 3 se recupera 96,5% de Eu, no entanto ele é mais impuro que o Teste 2.

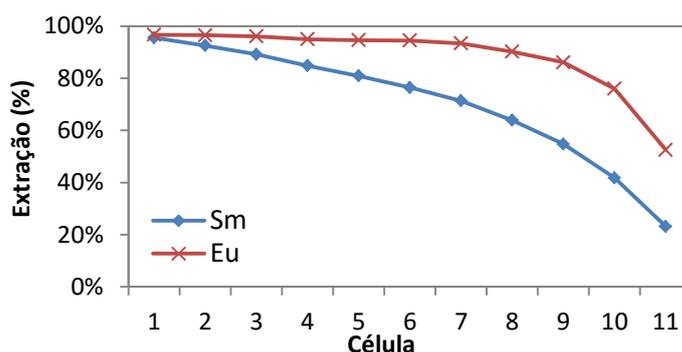


Figura 5. Extração de Sm e Eu acumuladas obtidas no circuito de extração por solvente em contracorrente. Extratante P507 8% (v/v) + D2EHPA 2% (v/v). Alimentação Sm₂O₃ 15,34 g L⁻¹ e Eu₂O₃ 11,32 g L⁻¹, pH 3,0, [HLac] 0,3 mol L⁻¹, razão A/O 3:10.

Levando em consideração que para quaisquer dos ensaios realizados vai ser necessário realizar, após a etapa de extração, uma etapa de lavagem da fase orgânica com o objetivo de remover o Sm presente nela, então é ideal extrair o máximo possível de Eu da alimentação para que este não seja perdido no refinado. Por isto considera-se que, seguindo a estratégia de extrair o máximo de Eu da alimentação e depois realizar uma etapa de

lavagem da fase orgânica o Teste 3 é o mais adequado para atingir nossos objetivos de separar Eu/Sm, apesar do teste 3 ser o teste que menor seletividade apresentou.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho se estudou a extração em regime contínuo dos ETR európio e samário usando extratantes organofosforados. Determinou-se o número de estágios e a razão A/O da extração de Eu/Sm em regime contínuo a partir das isotermas de extração e aplicando a Metodologia McCabe - Thiele. A extração máxima possível de Eu e Sm foi igual a 66% e 84%, respectivamente quando foram usados 7 estágios de extração e uma razão A/O de 0,1. No caso em que se adicionou ácido láctico a extração máxima possível de Sm e Eu foi de 90% e 99%, respectivamente e para isto foram necessário 11 estágios de extração e uma relação A/O de 3:10. Foi realizada a extração por solvente em regime contínuo de Sm/Eu em escala semi – piloto com e sem a adição de ácido láctico no meio de extração e se definiu que, das condições estudadas, a melhor foi a que usa como extratante uma mistura de P507 (8%) e D2EHPA (2%) e com a adição de ácido láctico ao sistema extratante. Neste ensaio se recuperou 96,5% do európio na fase orgânica. Nas etapas futuras se estudará a lavagem do extrato orgânico carregado produzido na etapa de extração.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM, pela infraestrutura, ao CNPq, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e aos técnicos de laboratório e demais pesquisadores pelo apoio e parceria.

6. REFERÊNCIAS

Gomes, RC, Seruff, LA, Scal, MLW, Vera, YM. The influence of lactic acid concentration on the separation of light rare earth elements by continuous liquid–liquid extraction with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *Metallurgical and Materials Transactions B* 2017; 49 (1) 2017; 460–465.

Gupta, CK, Krishnamurthy, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earth*. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2005.

Nascimento, M, Vera YM, Valverde, BM, Gomes, RC. Estudo da separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 2014 Out 19-22; Florianópolis, Brasil.

Ritcey, GM. *Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy*. 2nd Edition, GM. Ritcey & Associates Incorporated, Ottawa; 2006.

Santos, G, Vera YM. Obtenção de samário presente em uma mistura de elementos terras-raras pesados a partir da técnica de extração por solventes. In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Anais XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2017 Out 22-26; Belém do Pará, Brasil. p. 1530-1537.

Santos, G, Vera, YM. Obtenção de samário presente em uma mistura de elementos terras raras pesados a partir da técnica de extração por solventes. In: XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Rio de Janeiro, Brasil. CETEM, 2018.

Scal, MLW, Seruff, LA, Vera, YM. Didymium separation from lanthanum by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester and lactic acid. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração* 2016; 13; 373–380.