



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo – SP

# EMPREGO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE NA RECUPERAÇÃO DE ÍTRIO E ITÉRBIO.

LEMOS, F.A., NASCIMENTO, M., VERA, Y. M., MASSON, I.O.C.

<sup>1</sup> Centro de Tecnologia Mineral - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia –Serviço Tecnologias Limpas (SETEL)  
E-mail para contato: flaviodealmeidalemos@gmail.com

**RESUMO** – *A crescente demanda por elementos de terras raras (ETRs) em produtos avançados tem aumentado o número de trabalhos visando o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para obtenção de metais ou óxidos de elevada pureza. Atualmente, a China detém cerca de 90% do mercado de ETRs, o que representa uma dependência perigosa tanto em relação a preços como suprimentos. A extração por solvente é uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de soluções de elevadas purezas destes elementos. Contudo, a semelhança físico-química exige que os circuitos possuam um elevado número de estágios e possuam etapas de lavagem do solvente. No presente trabalho são apresentados resultados de ensaios de extração por solvente realizados em escala de bancada e numa unidade piloto contínua em contracorrente. Foi empregada como fase aquosa uma solução sintética com composição semelhante a licores obtidos da lixiviação de xenotima, e como solvente, o extratante comercial Aliquat<sup>®</sup> 336 (cloreto de tricapril metil amônio) diluído no solvente aromático Solvesso 100. Os ensaios realizados em escala de bancada indicaram valores de fatores de separação relativamente baixos, mas compatíveis com os descritos na literatura. Nos ensaios em escala piloto foi obtido um refinado contendo 80% de ítrio e itérbio e eficiências de extração de hólmio, disprósio e térbio superiores a 80%.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras podem ser encontrados em mais de 200 minerais, porém, somente três são explorados largamente em escala comercial. São eles a bastonita – (TR)FCO<sub>3</sub>, xenotima e monazita (TR)PO<sub>4</sub>, (EPA, 2012). Após os processos de beneficiamento mineral, os processos hidrometalúrgicos convertem os concentrados minerais de terras-raras em compostos químicos que podem ser produtos finais ou intermediários para a produção dos elementos individuais ou outros compostos. Muitas rotas podem ser utilizadas para o processamento hidrometalúrgico das terras-raras, no entanto, para fases minerais fosfatadas, as duas mais importantes são: a que trata do ataque químico por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e, uma segunda, por NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os licores obtidos, são geralmente purificados por extração por solvente, empregando extratantes catiônicos, aniônicos e quelantes (Kolar et al. 2016).

A avaliação do desempenho de diferentes extrantes comerciais na separação de elementos de terras raras pesadas, pode ser vista no trabalho realizado por Abreu e Moraes (2014). Neste estudo, foram testados três ácidos organofosforados (D2EHPA, Ionquest 801 e Cyanex 272), uma mistura ácido/éster (D2EHPA/TOPO) e três aminas (Alamina 336, Aliquat 336 e Primene JM-T). Os resultados obtidos indicaram valores relativamente baixos para os fatores de seletividade para todos os extratantes testados, o que pode ser atribuído as semelhanças químicas dos elementos de terras raras.

No processo AS Megon foi obtido  $Y_2O_3$  de elevada pureza (99,999%) a partir da lixiviação em ácido sulfúrico de xenotina, seguida de três circuitos de extração por solvente que somavam 96 estágios e empregando como extratantes D2EHPA e uma amina quaternária (Xie et al. 2014).

Os objetivos do presente estudo foi obter dados em escala de bancada visando a montagem de um circuito de extração por solvente visando a obtenção de uma solução concentrada de ítrio e itérbio, a partir de uma solução sintética com concentrações características de licores oriundos da lixiviação de xenotima.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo das soluções sintéticas foi utilizado um agitador mecânico Ika modelo RW e uma chapa aquecedora IKA modelo MAG H57. A leitura do pH das soluções foi realizada por um pHmetro Tecno pon modelo MP210. Os ensaios em unidade piloto contínua foram realizados em circuito composto de 39 estágios, sendo 17 de extração, 17 de lavagem ácida e 5 de reextração. As células eram do tipo misturador-decantador e empregaram agitadores Cole-Parmer modelo 5000603 e alimentadas por soluções aquosas e orgânicas por meio de bombas peristálticas Materflex modelo 07557-04. O fluxograma simplificado do circuito de extração pode ser visto na Figura 1.

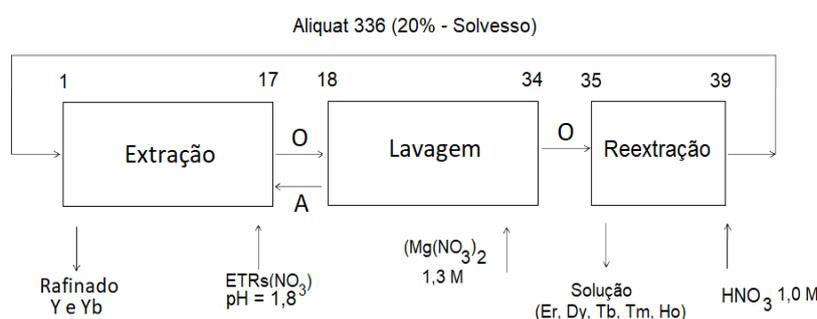


Figura 1: Circuito de extração de terras raras pesadas, empregando Aliquat 336 dissolvido em Solvesso.

As análises químicas das diferentes soluções foram realizadas em espectrofotometro de emissão ótica (ICP-OS) Horiba.

### 3. RESULTADOS

Na Tabela 1 podem ser vistos a influência do pH nos valores dos fatores de separação para diferentes pares, empregando Aliquat 336. Os resultados obtidos indicam que a maior seletividade ocorreu para o par Dy-Y, sendo este o mais sensível a variação do pH.

Tabela 1: Variação dos fatores de seletividade em função do pH, empregando Aliquat 336 diluído em 20% em Solvesso.

pH	Fatores de Separação			
	Dy-Y	Er-Y	Dy-Yb	Yb-Er
0	4,99	1,18	2,91	1,30
1	4,99	1,18	2,91	1,30
2	7,14	1,67	2,97	1,28
3	7,14	1,67	2,05	1,03
4	8,56	1,09	2,44	1,01
5	17,63	2,20	2,67	1,72

Na Figura 2 pode ser visto o diagrama de McCabe-Thiele para uma solução sintética de Dy com concentração de 2,5 g/L. Para remoção de 84% do disprósio contido na solução e obter um refinado com cerca de 0,4 g/L de disprósio, foram estimados um mínimo de oito estágios de contato.

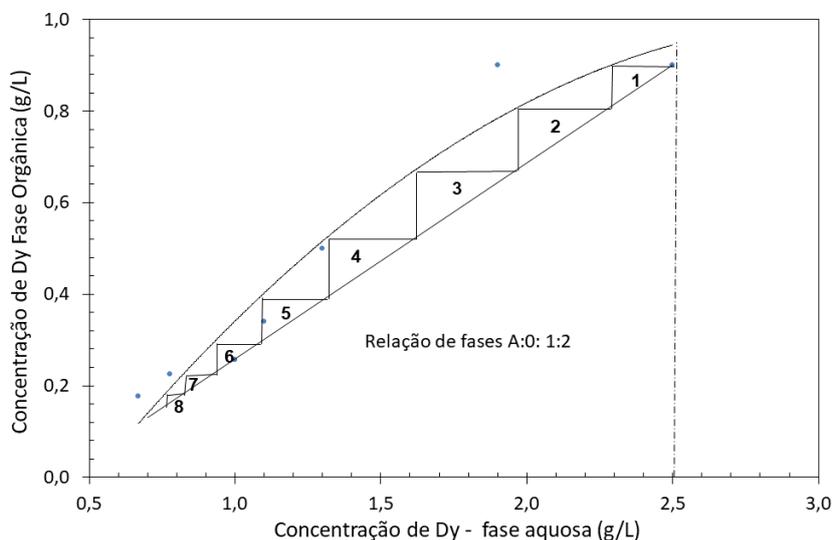


Figura 2: Diagrama de McCabe-Thiele para solução sintética de Dy e Aliquat 336.

Os ensaios realizados em regime contínuo e em contracorrente demonstraram que os maiores valores de eficiências de extração ocorreram para o Ho, Dy e Tb. Contudo, foram observadas expressivas extrações de Yb e Y, que acabou reduzindo a seletividade do processo, como pode ser observado na Tabela 2. Uma das alternativas para obter um refinado com elevada pureza em Y e Yb e uma solução orgânica com apenas traços desses elementos, seria o aumento dos números de estágios nas etapas de extração e lavagem.



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo - SP

Tabela 2: Eficiências de extração de ETRs obtidos em unidade piloto contínua em regime de contracorrente.

Metal	Yb	Y	Tm	Er	Ho	Dy	Tb
Eficiência de extração (%)	39,06	45,13	50,95	64,38	81,45	88,17	91,77
Concentração do refinado (g/L)	2,80	8,70	0,08	1,30	0,10	0,43	0,09
Conc.da Solução da Reextração (g/L)	2,30	5,60	0,09	2,40	0,42	3,20	0,97

## 4. CONCLUSÕES

Os ensaios de bancada empregando Alamina 336 encontraram valores para os fatores de separação relativamente baixos, mais compatíveis aos relatados na literatura. Isto indica que para uma boa eficiência de separação devem ser empregados circuitos com número de estágios elevados de extração e de lavagem do solvente.

Baseado nos resultados obtidos com o disprósio, pode-se afirmar que os resultados obtidos em escala de bancada foram coerentes com os encontrados na escala piloto, com valores de eficiências de extração acima de 80%.

Os resultados obtidos indicam que o circuito empregado foi adequado para a separação de Y e Yb dos demais elementos de terras raras. Contudo, se faz necessário o prosseguimento do estudo visando aumentar a seletividade do circuito de extração proposto.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EPA, 2012. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. United States Environmental Protection Agency.

Kolar, E., Catthoor, R. P. R., Kriel, F. H.; Sedev, R., Middlemas, S., Klier, E., Hatch, G., Priest, C. Microfluidic solvent extraction of rare earth elements from a mixed oxide concentrate leach solution using Cyanex 572. *Chemical Engineering Science*. v.148. p. 212–218, 2016.

Abreu, R. D., Morais, C. A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. *Minerals Engineering*. v. 61, p. 82–87, 2014.

Xie F., Zhang, T. A., Dreisinger D., Doyle, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, v.56, p.10–28, 2014.