

# **Recuperação de terras raras pesadas por extração por solvente**

**Felipe Ferreira Farias**

Bolsista PCI-DD, Téc. Químico, IFRJ

**Ivan Ondino de Carvalho Masson**

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

**Flávio de Almeida Lemos**

Co-orientador, Eng. Químico, D. Sc.

## **Resumo**

O objetivo do estudo busca extrair de forma favorável os elementos de terras raras pesadas (térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e ítrio), através da experimentação em diversas condições operacionais por extração por solvente orgânico. O estudo encontra-se em andamento na fase de testes e extrações em planta piloto, já tendo sido realizado diversos experimentos em bancada, como: testes de tipos de extratante e solvente, formas de condicionamento, relações entre as fases aquoso/orgânico, tempos de contato, testes de pH, dentre outros. Os resultados preliminares inferem avanços nessa pesquisa, otimizando de forma mais eficiente essa extração por solvente, mas indicam a necessidade de mais testes para conferir a condição mais eficiente para extração e separação dos elementos de terras raras.

## **1. Introdução**

As terras raras compreendem um grupo de 17 elementos da tabela periódica. Além do escândio (Sc) e do ítrio (Y), todos os elementos da série dos lantanídeos formam o grupo de terras raras. Nos lantanídeos são 15, a saber: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). As terras raras são classificadas em leves (lantânio, cério, praseodímio e neodímio), médias (promécio, samário, európio e gadolínio) e pesadas (térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio, escândio e ítrio).

Esses elementos são usados em diversos campos de aplicações, sendo extremamente importantes nas áreas tecnológicas e metalúrgicas. Segue algumas aplicações (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013, p.14-15): escândio na indústria aeroespacial, bastões de baseball, aplicações nucleares, iluminação e supercondutores; ítrio em capacitores, fósforos, radares e supercondutores; lantânio na catálise automotiva; cério na catálise automotiva e de refino de petróleo, em cerâmicas, vidros, *mishmetal* (pedra de isqueiro), fósforos; praseodímio em cerâmicas, vidros e pigmentos; neodímio na catálise, em filtros de infravermelho, *lasers*, ímãs permanentes e pigmentos; promécio em fósforos, miniaturas de baterias nucleares e dispositivos de medidas; samário em filtros de microondas, aplicações nucleares e ímãs permanentes; európio em fósforos; gadolínio em cerâmicas, vidros, detecção ótica e magnética, visualização de imagens em medicina; térbio em fósforos; disprósio em cerâmicas, fósforos e aplicações nucleares; hólmio em cerâmicas, *lasers* e aplicações nucleares; érbio em cerâmicas, coloração de vidros, fibras óticas, *lasers* e aplicações nucleares; túlio em tubos de feixes eletrônicos e

visualização de imagens médicas; itérbio em indústrias químicas e metalúrgicas; lutécio em cintiladores de cristal único.

Contudo, sua conseqüente escassez no meio ambiente na forma de óxidos faz-se propor metodologias de recuperação e reciclagem nos processos produtivos, além de formas mais eficientes de fabricação.

Vale destacar que a extração desses elementos é difícil e onerosa em grande escala. Apesar de a literatura apresentar patentes e trabalhos envolvendo a extração dessas terras raras, ainda não foi definida uma rota tecnológica que apresente viabilidade econômica.

Dessa forma, é importante desenvolver o estudo da extração por solvente buscando otimizar a extração e separação desses elementos de forma economicamente viável.

Alcídio Abrão (1994, p.60-81) descreve diversas técnicas para obtenção das terras raras, a saber: precipitação; cristalização; reações por variação de valência; reações térmicas; extração por solvente; troca iônica; e quelação. Dentre essas técnicas a separação via extração por solventes tem grande destaque. Trata-se de uma separação líquido-líquido em temperatura ambiente num processo contínuo em contracorrente, do qual se aplica os princípios da solubilidade.

## **2. Objetivos**

Busca-se extrair de forma favorável os elementos de terras raras pesadas (itérbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e ítrio), através da experimentação em diversas condições operacionais por extração por solvente orgânico utilizando circuito em contracorrente numa unidade contínua.

## **3. Material e Métodos**

Buscando melhor seletividade, inicialmente foram realizados testes de extração envolvendo diversos solventes orgânicos (formado pela mistura extratante e diluente), em contato com solução aquosa concentrada com terras raras pesadas.

Nos extratantes foram testados o cyanex 272, cyanex 923, cyanex 301, cyanex 572, DEHPA, aliquat 336 e ácido versático. Nos diluentes foram avaliados a isoparafina, orfom e solvesso. Diferentes concentrações extratante/diluente foram testadas, assim como formas de condicionamento desse solvente para retirar interferentes durante a extração, como a formação de borras após o contato aquoso/orgânico. Além do condicionamento do solvente, testou-se também o condicionamento do extratante e do diluente separadamente. No condicionamento foram avaliados o reagente (ácido nítrico, nitrato de sódio), a concentração do reagente, a relação aquoso/orgânico, o tempo de contato e a forma de lavagem.

Na fração aquosa, foram testadas diluição em matriz clorídrica e nítrica, sendo que a última apresentou melhores resultados operacionais. Também se ajustou diferentes faixas de pH e adição de diferentes concentrações de nitrato de magnésio buscando melhor seletividade para extração.

Nos contatos de extração aquoso/orgânico, testaram-se diferentes relações de fração aquosa e orgânica, além de diferentes tempos de contato e ajustes de pH e testes de carga da fração aquosa e da fração orgânica.

Foram avaliadas também a reextração do orgânico carregado após a extração. Foi utilizado ácido nítrico 1M por 30 minutos de contato nessa reextração.

Para iniciar a extração em planta piloto, foram testados em bancada a compatibilidade de células, mangueiras e outros materiais com o solvente selecionado. Alguns ajustes, junto ao fornecedor, foram realizados nas células de extração, *o-ring* de vedação e mangueiras.

A Figura 1 demonstra a operação da unidade contínua de extração por solvente na primeira etapa de extração das terras raras pesadas, utilizando também etapas de lavagem e reextração para recuperação do solvente.



Figura 1. Foto do circuito em contracorrente na unidade contínua de extração por solvente.

Duas etapas são necessárias para extração das terras raras pesadas. A primeira etapa que extrai os elementos Tb, Dy, Ho e Er utilizando o solvente condicionado aliquat 336 20% em solvesso.

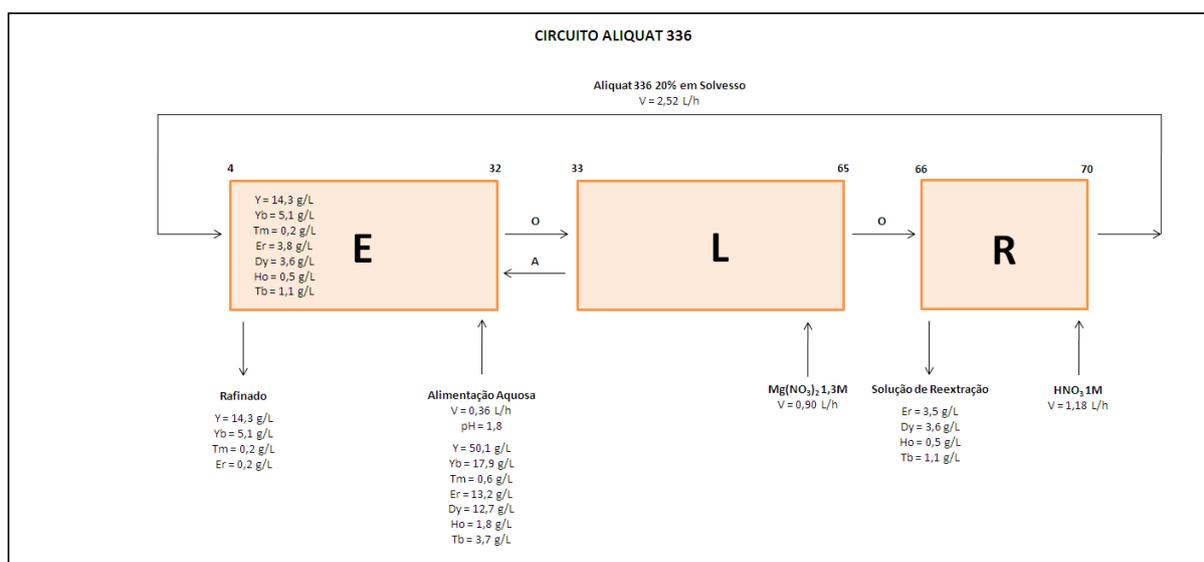


Figura 2. Esquema de extração na primeira etapa.

A segunda etapa utilizará o solvente condicionado ácido versático 20% em solvesso para extrair o Yb, Tm e pequena fração de Er restante, concentrando no refinado o Y.

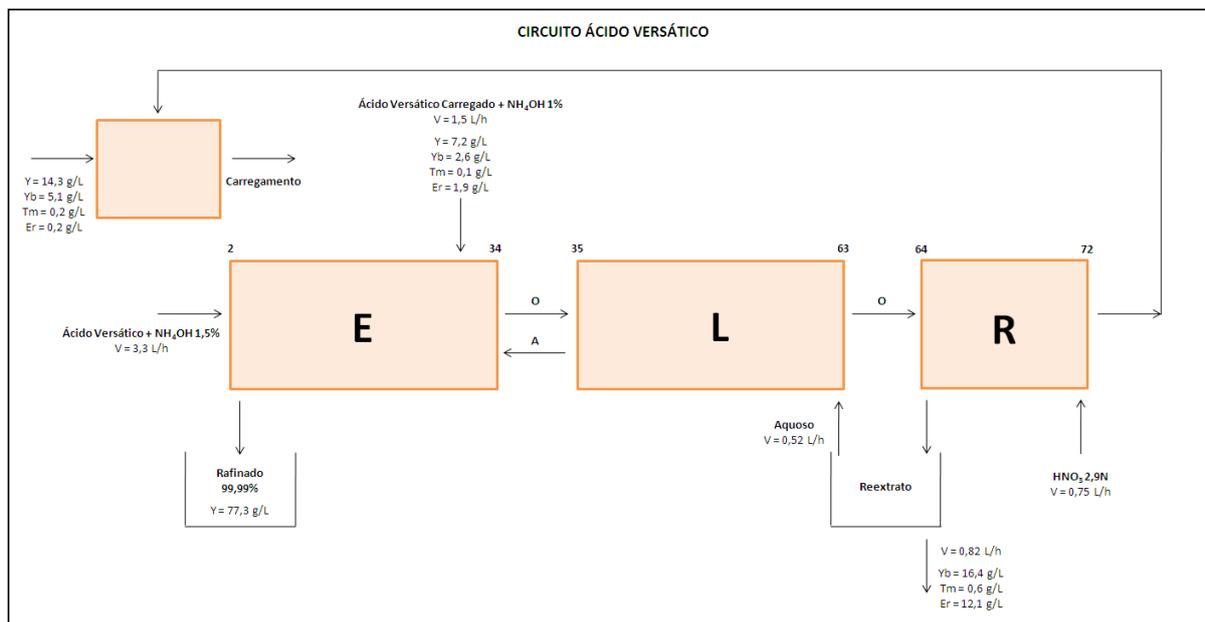


Figura 3. Esquema de extração na segunda etapa.

#### 4. Resultados e Discussão

Os testes de bancada geraram 544 amostras para análise de terras raras Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb em espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido, além de análises de cloreto, pH e terras raras totais em tantas mais amostras. Os resultados preliminares inferem avanços nessa pesquisa, otimizando de forma mais eficiente essa extração por solvente.

Para a primeira fase da extração das terras raras pesadas, após diversos testes, os melhores resultados foram compostos pelo solvente orgânico aliquat 336 20% em solvesso, condicionado o solvente com ácido nítrico 2M, 1:1 aquoso/orgânico, por 4 horas de contato e posteriormente duas lavagens de 30 minutos com água deionizada.



Figura 4. Condicionamento do solvente.

Para a segunda fase da extração, optou-se pelo solvente orgânico ácido versático 20% em solvesso, condicionado o solvente com ácido nítrico 3M, 1:1 aquoso/orgânico por 30 minutos.

## 5. Conclusão

O estudo da extração das terras raras pesadas encontra-se em andamento na fase de testes e extrações em planta piloto, já tendo sido realizado diversos experimentos em bancada, como: testes de tipos de extratante e solvente, formas de condicionamento, relações entre as fases aquoso/orgânico, tempos de contato, testes de pH, dentre outros.

A etapa de extração em planta piloto iniciou-se com o solvente aliquidat 336 20% em solvesso e demonstra a seletividade nos resultados com a separação dos elementos. Mais alguns testes serão necessários e, logo após, a segunda etapa testará o solvente condicionado ácido versático 20% em solvesso, objetivando conferir a condição mais otimizada e eficiente para extração e separação dos elementos de terras raras.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM e seus colaboradores pela oportunidade, infraestrutura e orientação, e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - pela concessão da bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A.. **Química e tecnologia das terras-raras**. Série Tecnologia Mineral n° 66, 1994.

BARBOSA, W. R. et al. **O estudo das terras raras: um direcionamento para o aprendizado da série dos lantanídeos**. 11º Simpósio Brasileiro de Educação Química. Teresinha, PI. 28-30/07/2013.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO M.. **Terras raras: aplicações atuais e reciclagem**. Tecnologia Mineral, v. 91, 2013.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; SANTOS, R. L. C. (Ed.). **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

TRIMBLE, C. H.; STROTT, D. B.. **Yttrium purification process**. New York: Molybdenum Corporation of America. 1970. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/3640678.pdf>>. Acesso em: 7 mai. 2014, 10:54:05.