

# **Separação de elementos de terras raras: Implementação de circuito piloto e modelagem do processo de extração**

## **Separation of rare earths elements: pilot circuit implementation and modeling of extraction process**

**Izaura Cristina Ferreira de Almeida**

Bolsista Capacitação Institucional, Engenharia Química, UFF

**Marisa Nascimento**

Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

Com base em um planejamento de experimentos, foi desenvolvido um estudo para o fracionamento dos íons Nd (Neodímio) e Sm (Samário), a partir de um licor similar ao obtido por lixiviação de um minério brasileiro. Foi empregada a técnica de extração por solventes, com o intuito da obtenção de um modelo matemático representativo. A realização do planejamento dos experimentos e o uso de métodos estatísticos na interpretação dos resultados foram essenciais para a redução dos custos e de tempo de processo, proporcionando eficiência e economia ao desenvolvimento experimental. A técnica de extração por solventes foi executada com o emprego do extratante D<sub>2</sub>EHPA (ácido di-2-etilhexilfosfórico), diluído em isoparafina 17/21, em meio clorídrico, e com células do tipo *mixer-settler* (em estágios de extração, lavagem e reextração), selecionados previamente. Com o auxílio do software *Statistica 12.0*® foi proposto um fatorial incompleto para sete variáveis com três níveis (pH do licor, razões orgânico/aquoso ( $O/A_{ext.}$ ) da extração e da lavagem ( $O/A_{lav.}$ ), números de estágios da extração ( $N_{ext.}$ ) e lavagem ( $N_{lav.}$ ) e concentrações de orgânico ( $C_{org.}$ ) e da solução de lavagem ( $HCl_{lav.}$ ), respectivamente, com o objetivo de determinar as condições ótimas de separação, levando em consideração a relação entre as variáveis citadas. O escopo deste trabalho é a verificação inicial dos dados já obtidos, a partir do balanço de massa do sistema.

Palavras chave: extração por solvente, planejamento de experimentos, Samário, Neodímio, Terras-Raras (TR).

### **Abstract**

Based on a design of experiments, the fractionation of Nd (Neodimium) and Sm (Samarium) ions was developed from liquor similar to that obtained by leaching a Brazilian ore. The solvent extraction technique was carried out with the aim of obtaining a representative mathematical model. The realization of experiments planning and the use of statistical methods in interpreting the results were essential to reduce costs and process time, providing efficiency and economy experimental development. The solvent extraction technique was carried out with the use of D<sub>2</sub>EHPA extractant (di-2-ethylhexylphosphoric acid), diluted in 17/21 isoparaffin, in hydrochloric acid medium, and use cells of the mixer-settler type (for extraction stages, washing and stripping) selected previously. At the Statistica 12.0 © software, an incomplete factorial was developed for seven variables with three levels (liquor pH,

Organic / Aqueous extraction ( $O/A_{ext.}$ ) and washing ( $O/A_{lav.}$ ) ratios, extraction ( $N_{ext.}$ ) and washing ( $N_{lav.}$ ) stage numbers and organic ( $C_{org}$ ) and rinsing solution concentrations ( $HCl_{lav.}$ ), respectively, in order to determine the percentage extraction, distribution coefficients and separation factor, and finally to establish the relationship between the above variables. The scope of this work is the initial verification of the data already obtained from the system mass balance.

Keywords: solvent extraction, experiment planning, Samarium, Neodymium, Rare Earth (RE).

## 1. Introdução

O domínio do mercado de exportação/produção de terras-raras pela China, que por mais de duas décadas detém em torno de 95% do suprimento de terras raras global, ficou evidente em 2011, com a elevação dos preços e a determinação de cotas que levaram a uma crise de abastecimento (BINNEMANS et al., 2015). Neste cenário, contrariando os efeitos negativos, houve um estímulo para que os países com reservas retomassem a exploração e suas pesquisas. O Brasil se enquadra neste perfil e, atualmente, objetiva desenvolver projetos que alavanquem o estabelecimento de uma cadeia produtiva de terras-raras, elementos considerados estratégicos, pois são utilizados em diversas tecnologias atuais como, por exemplo, no processo de craqueamento catalítico de nafta, entre outros.

A demanda por elementos de terras-raras individuais é muito dinâmica e, geralmente, incentivada pelo desenvolvimento de novas tecnologias. Por exemplo, em 1974, a demanda por samário (Sm) era muito intensa devido à utilização das ligas de cobalto-samário em superimãs e em unidades de estocagem de hidrogênio (BAUER et al., 1974). Já, em 2011, a demanda por neodímio chegou a 25000 toneladas para a produção de imãs e em 2013 até os dias atuais, há uma grande demanda para a produção de imãs do tipo neodímio-ferro-boro (NdFeB)(BINNEMANS et al., 2013).

O neodímio (Nd) é um dos mais abundantes elementos de terras-raras e é utilizado em imãs permanentes (Nd-Fe-B). Sua recuperação a partir de produtos descartados é essencial para o uso eficiente das reservas. Em minerais brasileiros típicos, se apresenta em maior quantidade quando comparado ao samário. A extração por solventes se destaca como técnica adequada à recuperação de neodímio e de outras terras-raras provenientes desse tipo de fonte mineral.

No estudo da extração por solventes (extração líquido-líquido), geralmente, são empregados como variáveis de resposta: as percentagens de extração (%), fatores de separação (F) - relação entre os diferentes coeficientes de distribuição (D) dos elementos a serem separados, estes últimos representam a relação da concentração de um elemento individual nas fases orgânica e aquosa. De acordo com a literatura, os fatores de separação são muito próximos, devido à valência similar e ao raio iônico. Por este motivo, para a purificação e a separação de elementos individuais de TR eficiente é necessário um número grande de estágios de separação específicos

para cada processo. Vale destacar que os produtos de óxidos de terras-raras ou seus sais podem alcançar a pureza de 99.000 %–99.999 %.(HUANG et al., 2015).

No presente trabalho, foi empregada a técnica de extração por solvente, utilizando o D<sub>2</sub>EHPA (tipo catiônico) como meio orgânico, o qual foi selecionado devido ao fato de ser um poderoso extratante, apresentar alto fator de separação de terras-raras médias adjacentes (RABIE et al., 2007) e baixo custo. Além disso, verificou-se que os íons dos elementos lantânio, praseodímio e neodímio (La, Pr e Nd) são facilmente extraídos em sistema de extração com baixas concentrações do extratante D<sub>2</sub>EHPA (BANDA, 2012). A eficiência de extração dos elementos por D<sub>2</sub>EHPA segue a seguinte ordem crescente: La < Ce < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy < Ho < Er < Tm < Yb < Lu, a qual cresce com o qual o aumento do número atômico dos elementos (SATO, 1989).

O planejamento de experimentos, neste contexto, se destaca como um instrumento de otimização de processo e de possível controle das variáveis empregadas na extração por solvente, pois permite a determinação das interações entre as variáveis, expressas pelas constantes em relação a cada variável resposta (percentagem de extração (%<sub>extr.</sub>), fator de separação (F) e coeficientes de distribuição (D)), que identificarão as condições ótimas de extração para um caso específico (superfície de resposta), conforme a Equação genérica 1 (CALADO, 2003), onde:  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$  são coeficientes,  $x_0, x_1, \dots, x_n$ , as variáveis independentes e Y, a variável dependente. Com o emprego do planejamento fatorial foi possível estabelecer um cronograma de experimentos, conforme detalhado no item Materiais e Métodos, o qual já se encontra em desenvolvimento.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times x_1 + \beta_2 \times x_2 + \beta_{12} \times x_1 \times x_2 + \beta_{11} \times x_1 \times x_2 + \beta_{22} \times x_2^2 \dots + \varepsilon \quad (1)$$

## 2. Objetivos

Desenvolver um modelo matemático que consiga prever as melhores condições para um circuito de extração por solventes e conseqüentemente elaborar um fluxograma otimizado para a separação Nd-Sm.

## 3. Material e Métodos

Empregou-se um planejamento fatorial incompleto do tipo 3<sup>n-k</sup> para se determinar o conjunto de experimentos necessários a serem executados. A partir de pesquisa bibliográfica e ensaios preliminares, as variáveis e seus respectivos níveis, apresentados a seguir, foram propostos:

- *Concentração de orgânico (D<sub>2</sub>EHPA com o diluente isoparafina) – 20%v/v, 30%v/v, 40 % v/v*
- *pH do licor de alimentação (pH<sub>alim.</sub>): 1,0, 1,5 e 2,0*
- *Número de estágios de extração e lavagem (N<sub>ext.</sub> e N<sub>lav.</sub>): 4, 6, 8*
- *Concentração da solução de lavagem (C<sub>lav.</sub>): 0,25 M, 0, 5 M e 1,0 M*
- *Razão Orgânico e Aquoso da Extração (O/A<sub>ext.</sub>): 2, 3 e 4*
- *Razão Orgânico e Aquoso da Lavagem (O/A<sub>lav.</sub>): 3, 5 e 7*

Obs.: Em todos os ensaios, foram empregados cinco estágios na etapa de reextração.

### 3.1. Realização dos experimentos:

A fase orgânica foi preparada por diluição direta do extratante D<sub>2</sub>EHPA (RHODIA) no diluente isoparafina 17/21 (YPIRANGA). O licor de aquoso foi preparado por dissolução em soluções de HCl (VETEC), a quente, de carbonatos de Nd e Sm cedidos pelas Indústrias Nucleares do Brasil - INB.

Os experimentos foram realizados em células do tipo mixer-settler (misturador-decantador) confeccionadas em acrílico. Os agitadores para a promoção da interação entre as fases foram da marca Cole Parmer. As soluções foram alimentadas na planta com o auxílio de bombas dosadoras da marca ProMinent.

Ao circuito foram inseridas as correntes de orgânico (D<sub>2</sub>EHPA) e aquoso, com vigorosa agitação, variando-se a vazão de acordo com as razões O/A da extração e da lavagem (Em todos os ensaios, a razão O/A da etapa de reextração se manteve constante e igual a um (1); Houve também um estudo prévio das condições cinéticas das reações usando um extratante catiônico).

As amostras foram retiradas de cada célula (do compartimento do decantador), da alimentação de licor e das principais saídas (Refinado, Refinado de lavagem e Eletrólito) com pipetas do tipo Ultramacropipetador de 50 mL e 25 mL da marca Cole Parmer. Todas as amostras foram armazenadas em frascos de vidro.

O teor de terras-raras totais e acidez nas amostras foram determinados por titulação complexométrica com EDTA utilizando indicador misto (0,1% de vermelho de metila e 0,1% de azul de metileno) e alaranjado de Xilenol. As concentrações individuais de Sm e Nd foram determinadas ambas por espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-Vis) e espectrofotometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

Na Figura 1 é apresentado um esquema do circuito estudado. É possível observar todas as entradas e saídas de correntes aquosas e orgânicas e os “n” e “m” estágios de extração e lavagem que são respectivamente alterados conforme o planejamento de experimentos proposto. Do total de 62 experimentos necessários, já foram realizados cerca de 20. Todos os experimentos foram executados em duplicata e as amostras recolhidas em cada dia foram então preparadas para a determinação analítica quantitativa.

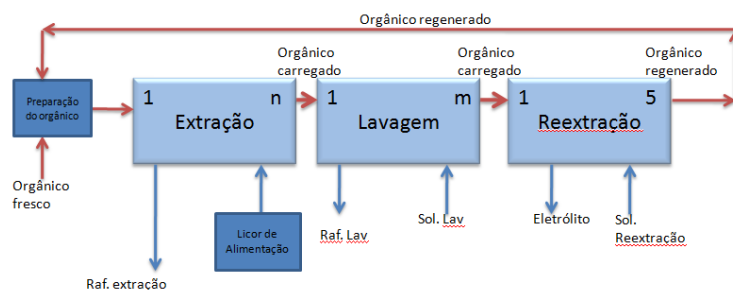


Figura 1 - Representação esquemática do circuito de extração por solventes estudado.

#### 4. Resultados e Discussão

O estágio inicial, parte deste trabalho, foi a verificação do balanço de massa do sistema como um todo, baseando-se, como exemplificação, nas análises realizadas para o experimento 62 (Tabela 2), a partir da técnica de espectrofotometria de emissão ótica com plasma (ICP-OES) e conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 2. Características do Experimento Número 62.

Identificação	pH <sub>alim</sub> (licor)	O/A <sub>ext.</sub>	N <sub>ext.</sub>	C <sub>org.</sub> (%)	HCl <sub>Lav</sub> (M)	N <sub>Lav.</sub>	O/A <sub>lav.</sub>
62	1,5	3	6	30	1	6	5

Verifica-se a extração de 100% do Sm e cerca de 73% do Nd o que mostra uma alta eficiência de extração com uma baixa seletividade. Esses 73% do Nd extraídos e não desejados para a corrente orgânica foram lavados, mas ainda não eficientemente, por uma solução de HCl 1M resultando em uma corrente orgânica ainda com cerca de 7,6 g/L de Nd. Além disso, existem incoerências analíticas detectadas na etapa de reextração. Portanto, a eficiência para a reextração de Nd e Sm a partir do orgânico carregado, bem como os dados referentes às demais correntes estudadas, devem ser confirmados por confronto de resultados obtidos por complexometria por EDTA e UV-Vis.

Tabela 3. Balanço de Massa – Experimento Número 62.

Pontos de amostragem	EXPERIMENTO 62					
	Extração		Lavagem		Reextração	
	Samário	Neodímio	Samário	Neodímio	Samário	Neodímio
Conc. Entrada - Aquoso (g/L)	5,1	41,0	0,0	0,0	0	0
Conc. Saída - Aquoso (g/L)	5,0E-5	11,1	0,2	12,0	2,7	12
Conc. Saída - Orgânico (g/L)	1,7	10	1,7	7,6	-1,0	-4,7

A Figura 2 apresenta os % de extração para Nd e Sm ao longo dos estágios, referentes às etapas de extração. Observa-se novamente, na etapa de extração, uma ótima extração para o elemento desejado, samário, já nos primeiros estágios, com percentagem final de extração próxima de 100%. Observa-se na mesma curva que o crescimento de extração de Nd é gradual, mostrando mais uma vez a preferência do sistema extratante para o elemento mais pesado. Essa diferença na preferência de extração é apresentada, na Figura 3, a qual mostra o fator de separação Sm-Nd com valores em torno de 5-6 logo, nos primeiros estágios de entrada da solução aquosa (estágio 6). Esse valor cai para números muito baixos, conforme o Nd é coextraído, nos estágios posteriores.

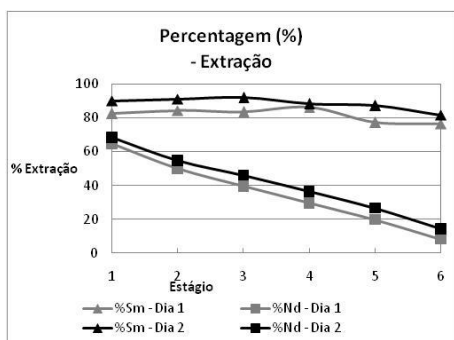


Figura 2 - Resultados em % para a etapa de extração para Nd e Sm, nos dois dias de operação. Entrada de aquoso (alimentação) pelo estágio 6.

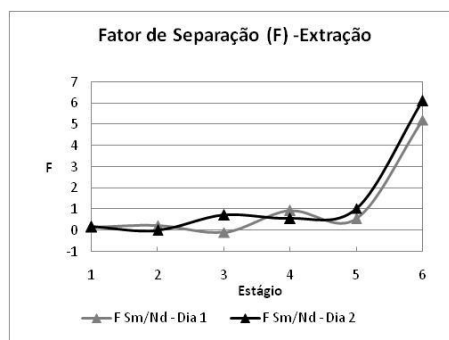


Figura 3 - Resultados de fator de separação para a etapa de extração para Nd e Sm, nos dois dias de operação. Entrada de aquoso (alimentação) pelo estágio 6.

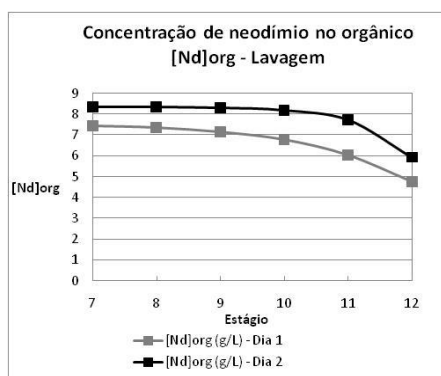


Figura 4 - Concentração de Nd na fase orgânica durante o processo de seis (6) estágios de lavagem. Entrada de solução aquosa de lavagem pelo estágio 12.

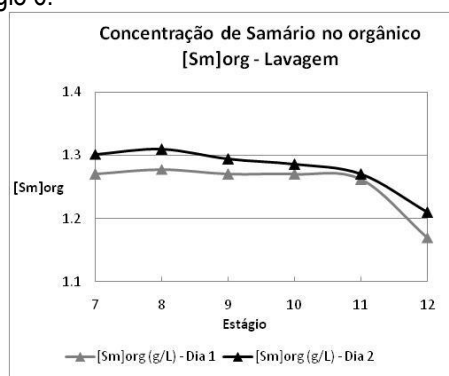


Figura 5 - Concentração de Sm na fase orgânica durante o processo de seis (6) estágios de lavagem. Entrada de solução aquosa de lavagem pelo estágio 12.

A etapa de lavagem (Figuras 4 e 5), cujo objetivo é extrair o neodímio do aquoso, apresentou resultados modestos para a sua retirada (elemento mais leve). A corrente orgânica, que entra no estágio 7 com cerca de 8 g/L em média para Nd (analisados via UV-Vis), apresenta resultado de lavagem discreto, chegando ainda a indesejáveis 5-6 g/L, no final do estágio 12 (25% do Nd lavado). Samário, como elemento mais pesado, e que por proposição do circuito necessita ficar no orgânico para a etapa de reextração, apresenta lavagem discreta ao longo dos 6 estágios. Na Figura 5, observa-se o Sm entrando, no segundo dia, com cerca de 1,3 g/L (analisados em UV-Vis) e saindo com cerca de 1,2 g/L, o que representa apenas 7,7% do Sm lavado do orgânico.

## 5. Conclusão

Com base em um planejamento de experimentos, foi proposto um estudo para o fracionamento dos íons Nd e Sm, por extração por solventes para obtenção de um modelo matemático representativo para um circuito de separação. O circuito de extração por solventes foi operado com o emprego de células do tipo *mixer-settler* (em estágios de extração, lavagem e reextração), selecionados previamente. Foi proposto um fatorial incompleto para as sete variáveis testadas com três níveis, respectivamente, com o objetivo de determinar as condições

ótimas de separação, levando em consideração a relação entre as variáveis citadas. Os primeiros resultados, exemplificados pelo ensaio 62 mostram grande eficiência de extração para o sistema extratante estudado. No entanto, nem todos os testes foram efetuados e investigações relacionadas às metodologias analíticas necessitam ser realizadas para um aumento da confiabilidade, no que tange aos balanços de massa dos circuitos operados. Pretende-se investigar cada circuito operado e ainda confrontar os resultados analíticos de ICP-OES, UV-Vis e complexometria, de forma a chegar a balanços de massa confiáveis para circuitos específicos e então proceder ao estudo estatístico e ao levantamento do modelo matemático representativo.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Capacitação Institucional – PCI do órgão CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelo apoio material, aos técnicos: Ana Lucia Moraes, Jorge Moura e Alberto Batista e à supervisora Marisa Nascimento pelo apoio técnico.

## 7. Referências Bibliográficas

BANDA, R, JEON, S., LEE, M. S., Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272, **Hydrometallurgy**, v.121-124, p.74–80, 2012.

BAUER, D. J., LINDSTROM, R. E., SCHULTZE, L. E., Solvent Extraction Procedure for extraction samarium and neodymium, **United States Patent 3,812,232**, 1974.

BINEMANS, K., JONES, P. T., BLANPAIN, B., GERVEN, T. V., PONTIKES, Y., Towards zero-waste valorization of rare containing industrial process residues: a critical review, **Journal of Cleaner Production**, v.99, 17-38, 2015.

BINEMANS, K., JONES, P. T., VAN ACKER, K, BLANPAIN, B., MISHRA, B., APELIAN, D., Rare-earth Economics: The Balance Problem, **JOM (Journal of The Minerals, Metals & Materials Society)**, v.65, 7, 2013.

CALADO, V., MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1a ed., Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003. 260p.

HUANG, X., LONG, Z., WANG, L., Technology development for rare earth cleaner hydrometallurgy in China, **Rare Metals**, v. 34, 215-222, 2015.

RABIE, K.A, .A group separation and purification of Sm, Eu and Gd from Egyptian beach monazite mineral using solvent extraction, **Hydrometallurgy**, v.85, p.81–86, 2007.

SATO, T, Liquid-Liquid Extraction of Rare-Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds, **Hydrometallurgy**, v.22, p. 121-140, 1989.