

Desenvolvimento de metodologia para separação de terras-raras leves

Development of methodology for separation of light rare earths

Rafael de Carvalho Gomes
Bolsista Capacitação Institucional, M. Sc.

Ysrael Marrero Vera
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

O presente estudo descreve uma metodologia para separação de terras-raras leves (TRL) pela técnica de extração por solvente (SX). O objetivo do trabalho foi separar lantânio (La) do didímio (Pr + Nd) em regime contínuo em escala semi-piloto a partir de um licor condicionado com ácido láctico. A separação dos TRL também foi realizada a partir do licor não condicionado com ácido láctico. Como extratante foi usado o ácido organofosforado éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P-507). Na etapa de lavagem foram avaliados duas soluções de lavagem: solução de HCl e solução com Pr 0,5 g/L + Nd 2,5 g/L, ambas soluções em pH 2,0. A solução de reextração foi HCl 2 mol L⁻¹. Os parâmetros de operação em regime contínuo das etapas de extração, lavagem e reextração (número de estágios e razão A/O) foram definidos a partir dos diagramas de McCabe-Thiele. Parâmetros como pureza do didímio, pureza do lantânio e percentual de recuperação do circuito foram avaliados.

Palavras chave: terras-raras; extração por solvente; ácido láctico, P-507.

Abstract

This article describes a methodology for separation of light rare earths elements (LREEs) by solvent extraction (SX). The objective was to separate lanthanum (La) from didymium (Pr + Nd) by continuous solvent extraction semi-pilot plant from a feed solution conditioning with lactic acid. The separation was also conducted from feed solution not conditioned with lactic acid. The acid organophosphorus 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester (P-507) was used as extractant. In the scrubbing step were evaluated two scrub solutions: HCl solution and Pr 0.5 g/L + Nd 2.5 g/L, both solutions at pH 2.0. The stripping step was performed with HCl 2 mol. L⁻¹. The operation conditions in continuous separation experiments were defined McCabe-Thiele diagrams. Parameters such as purity of didymium, purity of lanthanum and recovery of rare earths were evaluated.

Key words: rare earths; solvent extraction; lactic acid, P-507.

1. Introdução

Terras-raras (TR) é um termo usado para designar um grupo de elementos que compreendem os lantanídeos (série de elementos químicos do período 6 da tabela periódica entre lantânio e lutécio), escândio e ítrio. Dentre os diversos minerais que são fontes desses elementos, a monazita se destaca no Brasil. Esse mineral é rico em terras-raras leves (TRL): lantânio, cério, praseodímio e neodímio, sendo que há um desafio grande em separá-los em elementos individuais devido à similaridade de suas propriedades (Gupta and Krishnamurty, 2005; Abrão, 1994). O cério apresenta uma propriedade particular em que seu íon trivalente consegue se oxidar para seu estado tetravalente em contato com agentes oxidantes fortes e, desse modo, possibilita a sua oxidação e precipitação seletiva separando-o dos demais elementos TR (Moraes e Ciminelli, 2004). Por conseguinte, extração por solvente pode ser utilizada para separar o lantânio do didímio (Pr + Nd).

As TRL têm uma alta e crescente demanda no Brasil e são utilizadas em diversos materiais considerados estratégicos para o país como ímãs permanentes de alta eficiência e catalisadores utilizados no craqueamento catalítico do petróleo. A motivação desse estudo é estabelecer parâmetros para o desenvolvimento de processos mais eficientes para a separação de lantânio do praseodímio e neodímio. Esse tema é considerado prioridade no Brasil desde 2011, ano em que ocorreu um aumento desproporcional no preço de exportação das terras-raras chinesas (Lima, 2012).

Os agentes complexantes vêm sendo estudados como alternativa mais sustentável em relação à prática de saponificação do solvente orgânico que gera efluentes contendo íons sódio ou amônio. O ácido láctico é um dos complexantes que melhora a extração e separação das TR funcionando como um tampão evitando que o pH do meio aquoso fique muito ácido (Yin et. al, 2013, Scal et al., 2015).

2. Objetivos

O objetivo do trabalho foi separar lantânio (La) do didímio (Pr + Nd) em regime contínuo em escala semi-piloto usando o extratante organofosforados P-507 a partir de uma licor condicionado com ácido láctico e também sem condicionar. As duas etapas dos testes foram:

- Etapas preliminares em batelada para estimar o número de estágios teórico e razão A/O das etapas de extração e lavagem a partir das isotermas de McCabe-Thiele.
- Separação por SX em regime contínuo em escala semi-piloto.

3. Material e Métodos

3.1 Experimentos em batelada

Os experimentos em escala de bancada foram conduzidos em funis de separação com agitação por 30 minutos e 250 rpm e 30 minutos de repouso, a temperatura ambiente e variando a razão aquosa/orgânica (A/O) entre 0,1 e 8. Os ensaios foram realizados em triplicata e os refinados foram analisados por espectrofotometria no UV-VIS

para os elementos Pr ($\lambda = 443 \text{ nm}$) e Nd ($\lambda = 741 \text{ nm}$). A concentração de TR totais foi determinada por complexometria usando EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ como agente titulante e a concentração de lantânio foi determinada pela diferença entre TR totais e Pr + Nd.

O extratante utilizado foi o P-507 (2-etilhexil fosfônico éster mono-2-etilhexil) fornecido pela Aodachem China, diluído em um querosene comercial (isoparafina) fornecido pela Ypiranga. A concentração utilizada do extratante em todos os experimentos foi $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Na etapa de extração foi utilizada uma alimentação aquosa sintética de La, Pr e Nd com características similares a de um lixiviado de monazita ($20,3 \text{ g.L}^{-1}$ de La_2O_3 , $4,7 \text{ g.L}^{-1}$ de Pr_6O_{11} , $16,3 \text{ g.L}^{-1}$ de Nd_2O_3) e os óxidos foram fornecidos pela Pacific Industrial Development Corporation. O pH da fase aquosa usada nos experimentos foi 3,5 e a concentração de ácido láctico foi $0,52 \text{ mol.L}^{-1}$ (Scal et. al, 2015).

Para os testes envolvendo a segunda etapa do processo (lavagem) foram analisados dois tipos de solução de lavagem: HCl em pH 2,0 e um licor clorídrico contendo Pr_6O_{11} ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) + Nd_2O_3 ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$) também em pH=2,0. Em ambos os casos, essa solução foi condicionada com ácido láctico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para estabilizar o sistema e evitar emulsão na separação de fases. A fase orgânica carregada da extração utilizada nesses testes em batelada foi adquirida de um circuito em regime contínuo rodado previamente somente da etapa de extração.

Na terceira etapa (reextração) foram testados dois ácidos diferentes HCl e HNO_3 em concentrações 6 mol.L^{-1} e 2 mol.L^{-1} , sendo que o HCl 2 mol.L^{-1} foi escolhido para as etapas posteriores por ser essa concentração suficiente para reextrair as TR presentes no orgânico que sai da etapa de lavagem.

3.2 Experimentos em regime contínuo

Os experimentos em regime contínuo foram realizados em contracorrente em uma série de misturadores-decantadores (sendo o volume do misturador igual a 240 mL e do decantador igual a 370 mL) com o número de estágios de cada etapa pré-definido nos diagramas McCabe-Thiele dos testes em bancada: 10 estágios de extração, 7 estágios de lavagem e 3 estágio de reextração. Foram realizados no total 6 circuitos de SX e, em todos, foi usada uma vazão da alimentação e da solução de reextração de 25 mL.min^{-1} (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros usados nos experimentos em regime contínuo.

Circuito	[AL] na Alimentação (mol/L)	Tipo de solução de lavagem	[AL] na Solução de lavagem (mol/L)	Razão A/O da lavagem
1	0,52	HCl	0,10	4:1 (100 ml/min)
2	0,52	Pr + Nd 3 g/L	0,10	2:1 (50 ml/min)
3	0,00	HCl	0,10	4:1 (100 ml/min)
4	0,00	Pr + Nd 3 g/L	0,10	2:1 (50 ml/min)
5	0,52	Pr + Nd 3 g/L	0,25	3:1 (75 ml/min)
6	0,52	Pr + Nd 3 g/L	0,25	1:1 (25 ml/min)

A alimentação aquosa foi usada em pH 3,5. Em dois experimentos (circuitos 3 e 4), a concentração de ácido láctico ([AL]) na alimentação foi nula para efeito de comparação com os demais circuitos (1,2,5 e 6) em que foi realizado o condicionamento com ácido láctico $0,52 \text{ mol.L}^{-1}$. Os quatro primeiros circuitos foram definidos a partir

das isotermas de extração e lavagem previamente construídas, em que a solução de lavagem para os circuitos 1 e 3 foi HCl em pH 2,0 e [AL] 0,1 mol.L⁻¹ com vazão de 100 ml.min⁻¹ (A/O: 4:1) e para os circuitos 2 e 4 foi um licor clorídrico contendo Pr₆O₁₁ (0,5 g.L⁻¹) + Nd₂O₃ (2,5 g.L⁻¹) em pH 2,0 e [AL] 0,1 mol.L⁻¹ com vazão de 50 ml.min⁻¹ (A/O: 2:1). Entretanto, no circuito 2, formou-se emulsão nas células de lavagem, afetando a transferência de massa entre as fases. Portanto, também foram realizados outros dois circuitos (circuitos 5 e 6) com maior concentração de [AL] na lavagem (0,25 mol.L⁻¹) com a finalidade de estabilizar o sistema e evitar essa emulsão. Por meio das concentrações no licor de alimentação e dos refinados de cada célula determinou-se, por balanço de massa, a concentração de cada elemento na fase orgânica em cada célula (Equação 1). Além disso, foram determinados outros parâmetros como: porcentagem de extração acumulada nas células de extração (%E), a porcentagem de lavagem de cada elemento nos sete estágios correspondentes dessa etapa (%L), pureza do didímio na solução reextraída, pureza do lantânio no refinado e a porcentagem de recuperação de cada elemento no circuito (%REC), considerando as entradas dos circuitos (alimentação e solução de lavagem) e o quanto sai no refinado (para o lantânio) e o quanto sai na solução reextraída (para o Pr e Nd). As equações matemática usadas nos cálculos desses parâmetros são demonstradas nas Equações (2) a (7).

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

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

$$\%L = \frac{[M]_{10(org)} - [M]_{17(org)}}{[M]_{10(org)}} \quad (3)$$

$$\text{Pureza Didímio (\%)} = \frac{[Pr]_{17(org)} + [Nd]_{17(org)}}{[Pr]_{17(org)} + [Nd]_{17(org)} + [La]_{17(org)}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Pureza Lantânio (\%)} = \frac{[La]_{1(aq)}}{[Pr]_{1(aq)} + [Nd]_{1(aq)} + [La]_{1(aq)}} \times 100 \quad (5)$$

$$\%REC_{Pr \text{ e } Nd} = \frac{[Qm]_{17(org)}}{[Qm]_{aliment} + [Qm]_{sol.lav}} \times 100 \quad (6)$$

$$\%REC_{La} = \frac{[Qm]_{1(aq)}}{[Qm]_{aliment}} \times 100 \quad (7)$$

Nas equações anteriores $[M]_{N(org)}$ e $[M]_{N(aq)}$ representam as concentrações de cada elemento de TR na saída da célula N nas fases orgânica e aquosa, respectivamente. $[Qm]_{N(org)}$ e $[Qm]_{N(aq)}$ representam as vazões mássicas de cada elemento na saída da célula N nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

4. Resultados e discussão

4.1 Experimentos em batelada

As isotermas de extração dos elementos de Pr e Nd podem ser visualizadas nas Figuras 1 e 2. Em dez estágios de extração, utilizando uma razão A/O 1:1 pode ser extraído teoricamente: 92% de Pr, 96% de Nd e 21% de La.

As isotermas de lavagem com solução de HCl e com Pr + Nd 3 g.L⁻¹ também foram obtidas. Pode ser visualizado na Figura 3, que com sete estágios de lavagem e uma razão A/O 4:1, a solução de HCl em pH 2,0 e [AL] de 0,1

mol.L⁻¹ se consegue lavar 100% do lantânio, além de lavar junto 32% de Pr e 35% de Nd. Com solução de Pr + Nd 3 g.L⁻¹ em pH 2,0 e [AL] de 0,1 mol.L⁻¹, consegue-se lavar 100% do La com 7 estágios de lavagem e uma razão A/O de 2:1 (Figura 4).

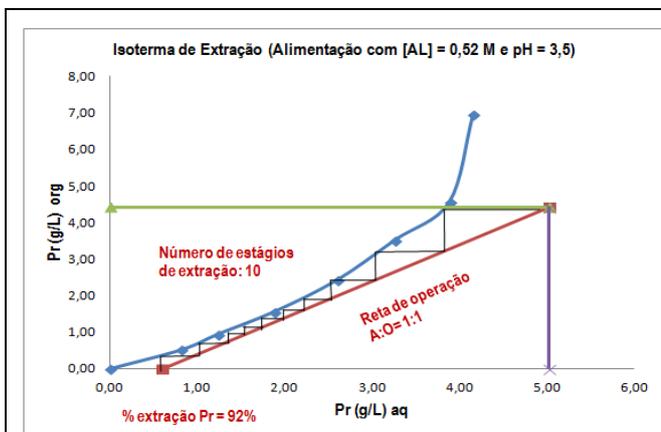


Figura 1. Isoterma de extração para o elemento Pr com alimentação em pH 3,5 e [AL] = 0,52 M.

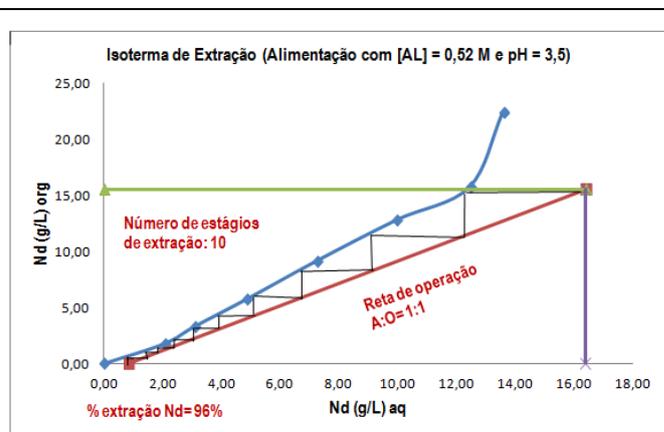


Figura 2. Isoterma de extração para o elemento Nd com alimentação em pH 3,5 e [AL] = 0,52 M.

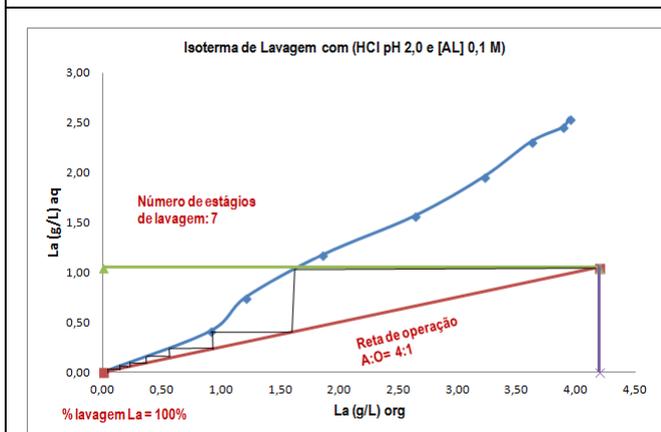


Figura 3. Isoterma de lavagem do La com solução de lavagem de HCl em pH 2 e [AL] = 0,1 mol.L⁻¹.

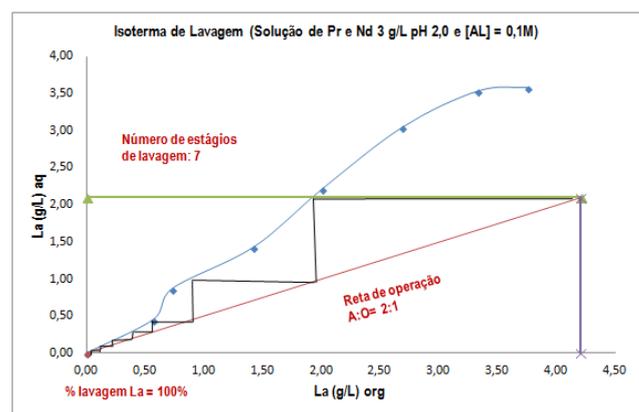


Figura 4. Isoterma de lavagem do La com solução de lavagem de Pr + Nd 3 g.L⁻¹ em pH 2 e [AL] = 0,1 mol.L⁻¹.

4.2 Experimentos em regime contínuo

Pode ser visto na Figura 5 (circuito 3) que o %E é muito menor (38% de Nd, 25% de Pr e 2% de La), que no circuito 1 (Figura 6) onde consegue-se uma %E de 99% de Nd, 98% de Pr e 30% de La. Esses valores foram um pouco superiores que o previsto na isoterma de extração construída nos testes em batelada (96% de Nd, 92% de Pr, e 21% de La). As Figuras 5 e 6 mostram o aumento significativo na extração quando o AL é adicionado.

No circuito 1 foi lavado 100% do La, 35% de Pr e 38% de Nd nos 7 estágios, resultados bem próximos em relação aos resultados teóricos do gráfico de McCabe-Thiele. No entanto, no experimento do circuito 2 (%L = 76% de La, 22% de Pr e 16% de Nd) ocorreu a formação de emulsão nas células de lavagem, prejudicando a lavagem do lantânio e diminuindo a pureza do didímio. Com isso, foi proposto um circuito 5 aumentando a [AL] para 0,25 mol.L⁻¹ e aumentando também a razão A/O para 3:1. Nesse circuito, os %L de La, Pr e Nd foram 100%, 56% e 51%, respectivamente. Neste circuito foi lavado todo o La, porém muito didímio também, prejudicando a

recuperação de Pr e Nd no circuito. Portanto, foi proposto mais um circuito lavando com Pr + Nd 3 g.L⁻¹, razão A/O 1:1 e [AL] 0,25 mol.L⁻¹. Nesse último circuito se obtiveram melhores resultados, lavando todo o lantânio e obtendo uma boa seletividade em relação ao Pr e Nd (100% do La, 14% do Pr e 10% do Nd).

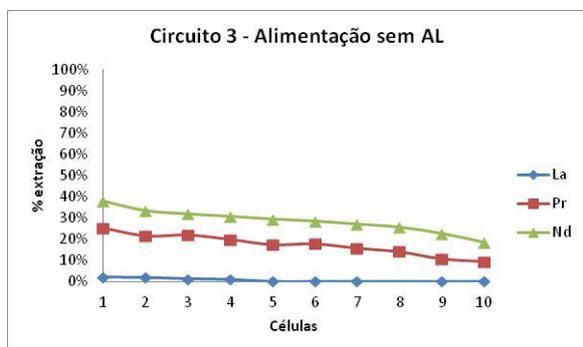


Figura 5. Valores das %E de cada TR em cada célula de extração no circuito com alimentação isenta de AL.

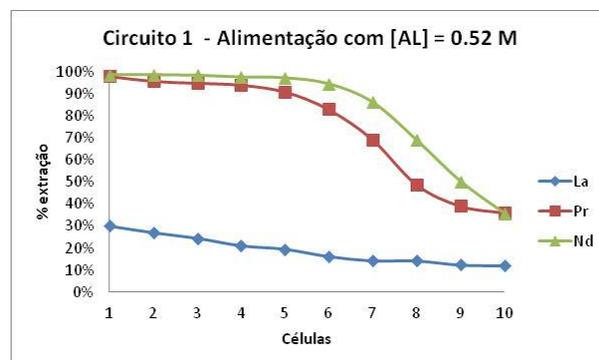


Figura 6. Valores das %E de cada TR em cada célula de extração no circuito com alimentação com [AL] = 0,52 mol L⁻¹.

A Tabela 2 apresenta alguns resultados nos 6 ensaios realizados. A pureza do didímio em quase todas é 100%, o que reflete que todo lantânio extraído na etapa da extração foi lavado, com exceção do circuito 2 em que houve uma formação de emulsão impossibilitando a lavagem completa de La.

Tabela 2. Resultados obtidos nos circuitos em regime contínuo

Circuito	Pureza do didímio (%)	Pureza do La (%)	%REC	Composição do refinado (g/L)	Composição do reextraído (g/L)
1	100%	97,8%	La = 68% Pr = 63% Nd = 62%	La = 13,57 Pr = 0,09 Nd = 0,21 Total = 13,87	La = 0,00 Pr = 2,86 Nd = 9,88 Total = 12,74
2	92%	97,7%	La = 70% Pr = 62% Nd = 64%	La = 14,03 Pr = 0,09 Nd = 0,25 Total = 14,37	La = 1,59 Pr = 3,67 Nd = 13,97 Total = 19,23
3	100%	59,1%	La = 98% Pr = 23% Nd = 31%	La = 19,72 Pr = 4,12 Nd = 9,49 Total = 33,33	La = 0,00 Pr = 1,11 Nd = 4,94 Total = 6,05
4	100%	59,6%	La = 98% Pr = 30% Nd = 41%	La = 19,89 Pr = 3,62 Nd = 9,86 Total = 33,37	La = 0,00 Pr = 1,77 Nd = 7,85 Total = 9,62
5	100%	97,9%	La = 72% Pr = 34% Nd = 35%	La = 14,27 Pr = 0,09 Nd = 0,21 Total = 14,57	La = 0,00 Pr = 2,35 Nd = 9,19 Total = 11,54
6	100%	97,7%	La = 70% Pr = 77% Nd = 77%	La = 14,55 Pr = 0,10 Nd = 0,23 Total = 14,88	La = 0,00 Pr = 3,86 Nd = 14,37 Total = 18,23

A pureza de La no refinado dos ensaios com AL na alimentação (circuitos 1, 2, 5 e 6) se manteve alta entre 97 e 98% devido a elevada extração de Pr e Nd nesses circuitos. Já nos ensaios com alimentação isenta de AL, essa pureza se manteve na faixa de 59% pois a extração de Pr e Nd é baixa e boa parte desses elementos

permanece na fase aquosa junto ao La. No caso da %REC, nos circuitos sem AL na alimentação (circuitos 3 e 4), a recuperação de lantânio é elevada pois a extração dele é muito baixa e recupera-se ele quase que por completo no refinado, apesar de impuro com Pr e Nd. Nesses mesmos circuitos, a %REC de didímio é pequena devido à baixa extração dos mesmos. No circuito 5, a %REC de Pr e Nd é baixa devido a alta porcentagem de lavagem ocorrida nesse ensaio. No circuito 6, se obteve o melhor resultado de %REC pois consegue-se uma lavagem mais seletiva retirando todo o La e pouco Pr e Nd.

5. Conclusão

No presente trabalho foram determinados o número de estágios teóricos das etapas de extração e lavagem necessários para separar TR leves a partir da construção de isothermas de McCabe-Thiele. Posteriormente foram realizados ensaios de separação em regime contínuo. O número de estágios utilizados foi: 10 para extração, 7 para lavagem e 3 para reextração. Os ensaios mostraram também que a adição do ácido láctico à solução de alimentação aumentou consideravelmente a extração total das TR, a pureza do lantânio no refinado e a porcentagem de recuperação de didímio. Consideramos, por tanto, que o uso desse ácido pode ser uma alternativa viável e mais sustentável à prática de saponificação dos extratantes. De todos os circuitos, o ensaio em que a alimentação foi condicionada com [AL] 0,52 mol.L⁻¹ e solução de lavagem continha Pr₆O₁₁ (0,5 g.L⁻¹), Nd₂O₃ (2,5 g.L⁻¹), [AL] 0,25 mol.L⁻¹ em pH 2 e na razão A/O 1:1 foi a que proporcionou melhores resultados alcançando uma pureza do didímio de 100%, pureza do lantânio de 97,7% e uma recuperação de 70% do La, 77% do Pr e 77% do Nd.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelo apoio laboratorial e institucional, ao supervisor Ysrael Marrero Vera pela orientação e dedicação, ao técnico Isaias Viana Junior pela ajuda na execução dos ensaios e o restante da equipe pelo apoio ao trabalho.

7. Referências Bibliográficas

- Abrão, A. (1994) Química e tecnologia das terras-raras, Série Tecnologia Mineral n° 66.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2005) Extractive Metallurgy of Rare Earths. CRC press, Boca Raton, FL, USA.
- Lima, Paulo César Ribeiro. Terras-raras: a importância de um plano estratégico. Cadernos Aslegis, 2012.
- Morais, C.A., Ciminelli, V.S.T. (2004) Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction.
- Scal, M.L.W., Seruff, L.A., Vera, Y.M. (2015) Comparação entre a saponificação do extratante e a adição de ácido láctico usados na separação de didímio de lantânio a partir da técnica de extração por solvente. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.
- Yin S, Wu W, Bian X, Zhang F. Effect of complexing agent lactic acid on the extraction and separation of Pr(III)/Ce(III) with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. Hydrometallurgy 2013; 131–132; 133–137.