

# **Recuperação de valores metálicos a partir de fontes secundárias**

## **Recovering metal values from secondary sources**

**Felipe Ferreira Farias**

Bolsista PCI-DD, Téc. Químico, IFRJ

**Ysrael Marrero Vera**

Supervisor do bolsista, 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 de bancada para experimentação em planta piloto, já tendo sido realizados experimentos em batelada, como: testes de tipos de extratante e diluente, formas de condicionamento, relações entre as fases orgânico/aquoso, tempos de contato, testes de pH, capacidade de carga, 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 pesadas.

Palavras-chave: terras raras, extração por solvente.

### **Abstract**

The study objective tries to extract favorably the heavy rare earth elements (terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and yttrium), through experimentation on various operating conditions for organic solvent extraction. The study is in progress in the bench test phase for experimentation in a pilot plant, and has been performed several boatload experiments, as: tests of extractant and diluents types, conditioning forms, relations between the organic/aqueous phases, contact times, pH testing, load capacity, among others. The preliminary results infer advances in this research, optimizing more efficiently this solvent extraction, but indicate the need for further tests to give the most optimized and efficient condition for extraction and separation of heavy rare earth elements.

Key words: rare earths, solvent extraction.

## **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. Os lantanídeos são 15 elementos, 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. Seguem algumas aplicações (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013): escândio na indústria aeroespacial, aplicações nucleares, iluminação e supercondutores; ítrio em capacitores, fósforos, radares e supercondutores; lantânio na catálise automotiva; cério na catálise de refino de petróleo, em cerâmicas, vidros, *mishmetal* (pedra de isqueiro), fósforos; praseodímio em cerâmicas, vidros e pigmentos; neodímio 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, a 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, as rotas tecnológicas para obtenção das terras raras podem ser melhoradas para tornar os processos de produção economicamente mais viáveis.

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) 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 (uma solução aquosa e outra orgânica) 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, através da experimentação em diversas condições operacionais por extração por solvente orgânico utilizando testes de batelada em bancada e circuito em contracorrente numa unidade contínua.

## **3. Material e Métodos**

Realizaram-se testes de extração das terras pesadas (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y) com solução aquosa sintética preparada a partir da solubilização dos respectivos óxidos em ácido nítrico, representando o licor da

lixívia do minério de xenotima. A matriz nítrica apresentou melhores resultados operacionais comparando-se com a matriz clorídrica.

Realizaram-se testes de extração dessa fase aquosa com diferentes extratantes (cyanex 272, cyanex 923, cyanex 301, cyanex 572, DEHPA, aliquat 336 e ácido versático) e diluentes (isoparafina, orfom e solvesso), assim como diferentes concentrações de extratante. Os resultados mais relevantes foram incluídos neste trabalho que foram os resultados usando o aliquat 336.

Para o primeiro corte de extração Er/Y selecionou-se o solvente formado por aliquat 336 ao 20% em solvesso, condicionado para a matriz nítrica realizando contato 1:1 por 4 horas com ácido nítrico 2 mol.L<sup>-1</sup>, seguido de sucessivas lavagens 1:1 com água deionizada. Com esse condicionamento retira-se o cloreto, interferente para extração formando borras após o contato do solvente orgânico com o aquoso em meio reacional nítrico. Destaca-se que a regeneração do solvente após os testes seguiram o mesmo procedimento do condicionamento inicial.

Os testes de bancada foram realizados no laboratório 64. Os testes, foram realizados em bateladas, para definir as melhores condições para separação das terras raras. Foram, realizadas as análises químicas das terras raras nas frações aquosas após os contatos de extração, que consistiram na determinação de terras raras totais por titulação complexométrica no laboratório 1 e análise instrumental por espectrofotometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP) requisitado a COAM.

A otimização e seletividade da extração basearam-se nos seguintes testes: adição de íon nitrato na solução; concentração do íon nitrato adicionado à solução; ajustes de acidez da fase aquosa; cinética de contato; capacidade de carga do orgânico; e isoterma com a relação de fases.

Basicamente, as extrações foram realizadas em béquer, com agitação mecânica e temperatura ambiente. Após o contato, as fases foram separadas em funil de separação, sendo realizada análise da fase aquosa.

#### **4. Resultados e Discussão**

Os resultados preliminares em batelada inferem avanços para extração das terras raras pesadas, ajustando de forma mais eficiente essa extração por solvente.

Os últimos resultados apontaram melhores extrações substituindo o nitrato de magnésio por nitrato de sódio para o efeito do íon comum do elemento salino, para o carregamento preferencial das terras raras. O magnésio agia como interferente na análise dos resultados por titulação, o que onerava e atrasava substancialmente os testes através da análise específica em ICP.

A eficiência na extração é maior com a adição de nitrato de sódio até sua saturação em 8 mol.L<sup>-1</sup>. Contudo, ajustou-se a concentração de 1,3 mol.L<sup>-1</sup> para garantir maior seletividade extraíndo-se o Y e Er para a primeira fase de extração com o Aliquat, sem gerar interferência no circuito.

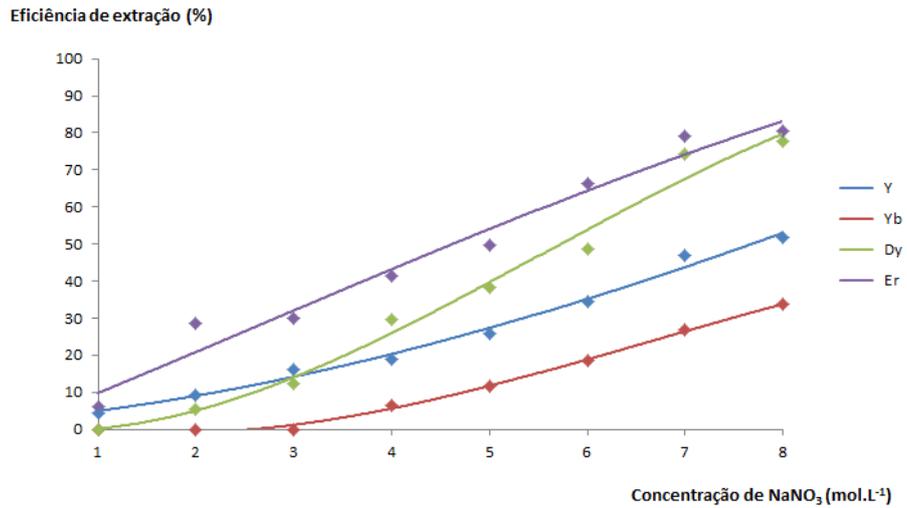


Figura 1. Gráfico de eficiência de extração com diferentes concentrações de nitrato de sódio na fase aquosa.

Os testes de ajuste de acidez do licor indicaram melhores fatores de separação com a extração em valores baixos de pH. Dessa forma, selecionou-se o pH=1,5 como parâmetro ideal para separação na extração com a adição de nitrato de sódio em 2 mol.L<sup>-1</sup>.

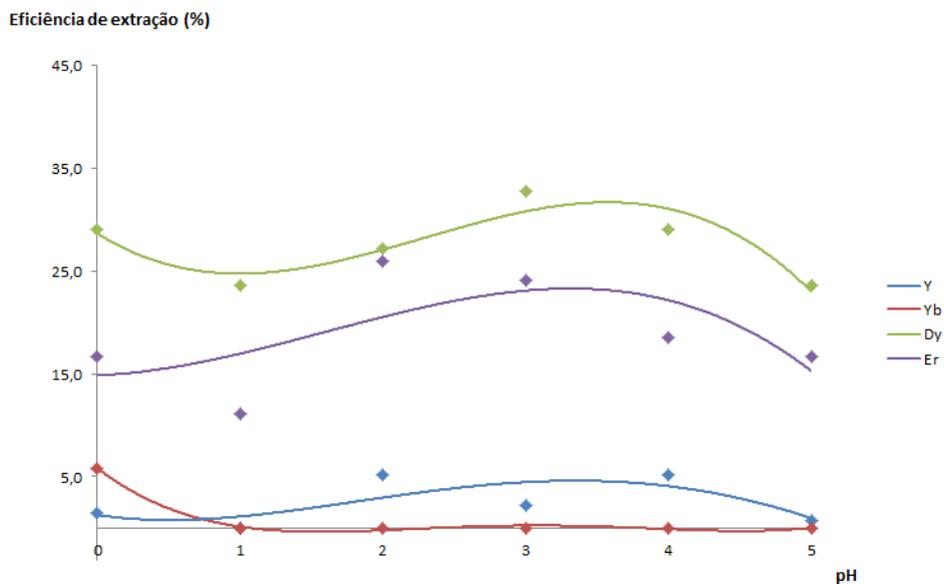


Figura 2. Gráfico de eficiência de extração com diferentes faixas de pH da fase aquosa utilizando NaNO<sub>3</sub>.

A cinética de reação apontou a concentração em função do tempo de extração, sendo uma informação que colabora no ajuste da vazão das fases no circuito contínuo e o tempo de residência na célula de extração. As variações das concentrações de terras raras foram acompanhadas em intervalos regulares de 2 horas em teste de 18 horas de extração.

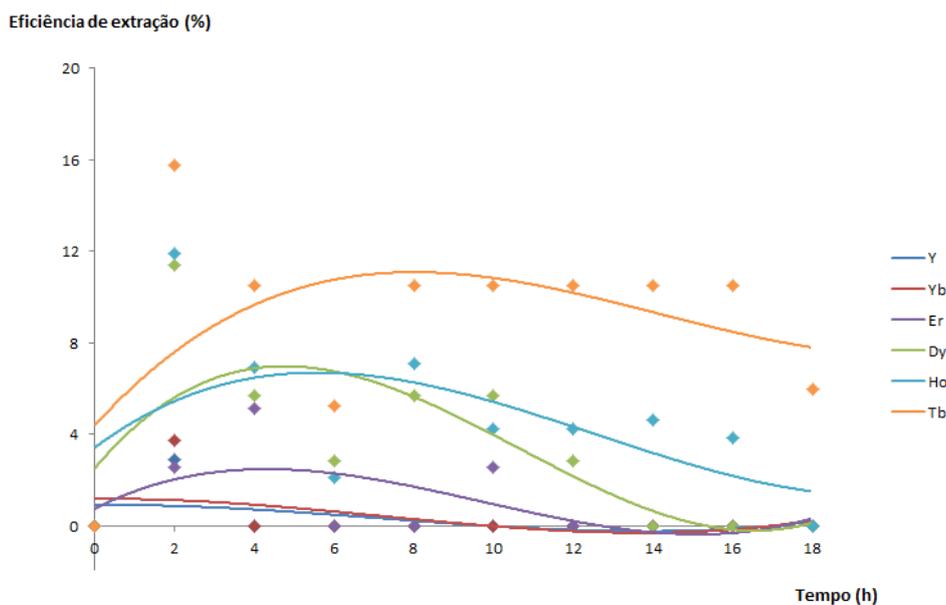


Figura 3. Gráfico de cinética de extração utilizando nitrato de magnésio como elemento salino.

A capacidade de carga indica o nível de saturação da fase orgânica através de sucessivos contatos com alíquotas frescas da fase aquosa, em razão constante. Estudar essa característica garante o planejamento do tempo de residência no circuito de extração em unidade contínua, para o ajuste das células incluindo a reextração e regeneração do solvente carregado.

A isoterma verifica a distribuição ideal da relação das fases orgânica e aquosa para etapa de extração, determinando o número teórico de estágios para o circuito de extração. As razões orgânico:aquoso foram variadas desde 1:5 até 15:1, podendo-se observar que o aumento da fase orgânica não eleva significativamente a eficiência de extração. Isto posto, ajustou-se a relação orgânico:aquoso em 2:1. Assim que o teste utilizando nitrato de sódio for concluído em bancada, será realizado um diagrama de McCabe-Thiele para isoterma de extração.

## 5. Conclusão

O estudo encontra-se em andamento na fase de testes em batelada para experimentação em planta piloto, já tendo sido realizados diversos experimentos em bancada, como os testes: de tipos de extratante e diluente; formas de condicionamento; adição e concentração de íon nitrato na solução; ajuste de pH; tempo de contato com a cinética de contato; capacidade de carga do solvente; e a isoterma de extração.

Com a substituição do nitrato de magnésio por nitrato de sódio como elemento salino, alguns testes terão que ser refeitos. Os testes de capacidade de carga e isoterma já estão em andamento utilizando a adição do nitrato de sódio, o que garantirá a qualidade dos resultados e análise por titulação complexométrica.

Após ajustar todos os parâmetros dos testes de bancada, busca-se aplicar essas condições para definir o perfil mais eficiente e previsão do comportamento da extração em escala piloto em circuito de unidade contínua de extração.

Os testes descontínuos de bancada proporcionaram os dados preliminares para experimentação em circuito contínuo. Preliminarmente a extração ocorrerá em circuito de 32 estágios, com tempo de residência de 18h, na relação de vazão O/A = 2:1, com fase aquosa diluída 1:2,5 em nitrato de sódio 1,3 mol.L<sup>-1</sup> com a lavagem, ajustado com pH=1,5, em contato com solvente aliquat 336, 20% em solvesso, condicionado e regenerado o solvente com ácido nítrico 2M por 4 horas, seguido de lavagens sucessivas com água deionizada.

## 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 ago. 2016, 10:54:05.