

Avanço no desenvolvimento de tecnologias de separação dos óxidos de terras raras utilizados na fabricação de ímãs permanentes

Advancement in the development of technologies for separating rare earth oxides used in the manufacture of permanent magnets

Renata Maria de Freitas
Bolsista PCI, Eng. Química.

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

Resumo

Os elementos terras raras (ETR) são encontrados na natureza em minerais como monazita, xenotima e bastnasita, e são usados para produzir ímãs permanentes presentes em tecnologias verdes. O interesse mundial por tais elementos aumentou nos últimos anos, e o desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologia de separação de ETR tem sido muito estudado, inclusive no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Neste estudo se realizaram ensaios de extração de ETR em batelada e em escala semi-piloto presentes em um licor clorídrico. Os desempenhos dos extratantes D₂EHPA, P507 e Cyanex 572, nas concentrações 2%, 6% e 10%, para separar os ETR leves e pesados foram avaliados. Com base nos resultados obtidos nos ensaios em batelada, foram construídas curvas de log₁₀D versus pH_{eq} que forneceram relações matemáticas utilizadas na modelagem do processo de SX em regime contínuo para o D₂EHPA 10% v/v, dimensionando uma planta com 8 estágios, razão A/O= 1,01 e pH= 1,07 do licor de alimentação, que foi realizada e validada em escala semi-piloto.

Palavras chave: Terras raras, ímãs permanentes, extração por solvente.

Abstract

Rare earth elements (REE) are found in nature in ores such as monazite, xenotime and bastnasite, and are used in manufacture of permanent magnets present in green technologies. The worldwide interest in such elements has increased in recent years, and the development and improvement of REE separation technology has been much studied, including at the Center for Mineral Technology (CETEM). In this study, batch and semi-pilot scale continuous REE extraction tests were carried out. The feed solution was a chloride solution of REE. The performances of extractants D₂EHPA, P507 and Cyanex 572, at concentrations 2%, 6% and 10%, to separate light and heavy REE were evaluated. Based on the results obtained in batch, curves of log₁₀D versus pH_{eq} were constructed that provided mathematical relationships used in modeling the continuous extraction process of REE with D₂EHPA 10% v/v, sizing a plant with 8 stages, A/O= 1.01 and pH= 1.07 of the feed liquor, which was performed and validated on a semi-pilot scale.

Key words: Rare earths, permanent magnets, solvent extraction.

1. Introdução

Os elementos terras raras encontram-se em mais de 200 minerais, sendo que em torno de 95% de todos os recursos no mundo de ETR ocorrem em três minerais (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005): monazita ((ETR leves, Th)PO₄) contendo de 50% a 78% de ETR, bastnasita ((ETR leves)FCO₃) contendo de 60% a 70% de ETR e xenotima ((ETR pesadas)PO₄) contendo de 54% a 65% de ETR (ABRÃO, 1994). Dos três minerais que contêm elementos terras raras, no Brasil, o mais abundante é a monazita (SUMÁRIO MINERAL 2017). Nos últimos anos o governo brasileiro vem se interessando no desenvolvimento da cadeia produtiva dos ETR. Este fato é devido à constatação de que a falta desses podem causar vulnerabilidade econômica, aliada à confirmação do grande potencial brasileiro na área e à percepção de que as tecnologias verdes, como carros híbridos e turbinas eólicas, são limitadas à disponibilidades de ETR (SOUSA FILHO, 2014). Por estes motivos, houve um aumento em pesquisas a fim de examinar novas metodologias de extração e processamento de ETR (MCLELLAN, 2013), tais pesquisas são necessárias para o desenvolvimento do processo de obtenção de elementos estratégicos para o Brasil (CERQUEIRA E SILVA; NEUMANN e SILVA, 2019; SILVA e NASCIMENTO, 2019).

O CETEM, que é uma das instituições envolvidas no projeto REGINA (*Rare Earth Global Industry na New Application*), vem realizando pesquisas para desenvolver tecnologias de separação de ETR usando a extração por solvente (FREITAS e VERA, 2020). Neste estudo estão sendo realizados ensaios em batelada e em escala semi-piloto da separação dos ETR empregados na fabricação de ímãs de NdFeB. Nos experimentos usamos como material de partida um concentrado de hidróxido de terras raras fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e extraído da monazita da mina de Araxá (MG). Os elementos terras raras de nosso interesse, por servirem de subsídio à cadeia produtiva de ímãs de permanentes de terras raras (NdFeB), são a mistura de Praseodímio e Neodímio (Didímio) e o Disprósio, (FREITAS e VERA, 2019). A principal aplicação dos ímãs de NdFeB é na obtenção de energia elétrica a partir de energia eólica e em motores elétricos. Para a obtenção do didímio duas separações ou cortes são necessários. A primeira separação é a dos ETR leves (La, Pr e Nd) e pesados (Sm até Lu) (corte Sm/Nd). A segunda separação é a de La e Pr. O estudo da separação Sm/Nd é o tema de estudo deste trabalho.

2. Objetivos

Estudar a separação ou corte Neodímio (Nd) e Samário (Sm) empregando a técnica de extração por solvente usando extratantes ácidos organofosforados.

3. Material e Métodos

Realizaram-se ensaios de extração em batelada para diferentes sistemas extratantes em três concentrações, para obter uma equação matemática característica da extração de Sm e Nd por cada extratante. Estas equações se usaram na modelagem e simulação do processo de extração em regime contínuo a partir do qual

se estimou o número de estágios e razão A/O necessários para extrair 100% de samário. A extração por solvente em regime contínuo em escala semi-piloto e a validação do modelo foi realizada. A descrição mais detalhada de cada ensaio segue a continuação.

3.1. Ensaio de extração por solvente (SX) em batelada

Os ensaios foram realizados utilizando sistemas extratantes organofosforados, como o D₂EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico, P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster), e Cyanex 572 (mistura de ácidos fosfônico e fosfínico). As concentrações utilizadas foram 2%, 6% e 10% v/v diluídos em isoparafina 17/21. Estes foram realizados em recipientes fechados com volumes iguais de solução aquosa e orgânica, agitados a 450 rpm por 1 hora e 30 minutos de repouso. A separação da fase aquosa e orgânica foi realizada com papel de filtro 1PS e a solução aquosa obtida (refinado) também foi filtrado em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro.

A quantificação dos ETR na solução aquosa foi realizada de maneira semelhante aos ensaios realizados anteriores (FREITAS e VERA, 2019), através de análises no espectrofotômetro UV-Vis da Hach modelo DR-6000, titulação com EDTA e indicador Xileno Orange (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 1998) e a quantificação de H⁺ livre através da titulação com NaOH e indicador misto (vermelho de metila/ azul de metileno). Já a quantificação de ETR na solução orgânica foi determinada através o balanço de massa, bem com o coeficiente de distribuição (D) pela razão entre a concentração de ETR no orgânico e a concentração do refinado. Também foram determinados os percentuais de extração dos ETR (%E), pH inicial e de equilíbrio. Construíram-se curvas de log₁₀D versus pH_{eq} necessárias para a modelagem e simulação do processo de extração em regime contínuo. A modelagem foi realizada por meio de equações que descrevem a transferência de massa no processo, constituindo um sistema de equações que foi resolvido através de técnicas de cálculo numérico. Estimando a quantidade de estágios teóricos e a razão A/O necessários num circuito para extração de 100% de Sm.

3.2. Ensaio de extração por solvente em regime contínuo - Validação

O circuito de SX em regime contínuo foi realizado em contra corrente utilizando uma série de misturadores decantadores de 610 mL. O extratante utilizado foi o D₂EHPA 10% v/v, o pH=1,0 do licor de alimentação, razão A/O= 1,0 e 8 estágios de extração. Nas soluções aquosas antes (licor) e após o contato (refinado) em cada uma das células foram realizadas as mesmas análises quantitativas descritas anteriormente. Os resultados obtidos pelos experimentos e modelados foram comparados a fim de validar o modelo.

4. Resultados e Discussão

4.1. Extração por solvente em batelada

Os ensaios em batelada foram realizados para estudar a separação dos ETR pesados e leves (corte Nd/Sm). Como o Sm é mais pesado que o Nd, seu raio atômico acaba sendo menor, apresentando maior afinidade com

os sistemas extratantes organofosforados, sendo mais facilmente extraído da fase aquosa para a orgânica. A predileção por extração do Sm, pelos organofosforados, pode ser observada na Figura 1.

Ao avaliar a influência da concentração do extratante em função do percentual de extração desses elementos, Figura 1, é observado um aumento na extração com o aumento da concentração. Com relação ao pH inicial, em geral também foi observado o mesmo efeito, comportamento característico de extração catiônica, já que com o aumento de pH da solução aquosa, favorece a extração. Além disso, ao comparar os diferentes extratantes utilizados neste estudo, foi possível observar uma maior extração de Sm com a utilização do D₂EHPA, principalmente na concentração 10% v/v. Tal fenômeno pode estar relacionado à diferença de acidez dos extratantes, que pode ser explicado com valores de pKa (BANDA; JEON e LEE, 2012). Como um extratante fosfórico, possui um caráter mais ácido (menor pKa), comparado ao fosfônico e fosfínico, ele apresentou maior extração de Sm e Nd, frente aos demais analisados.

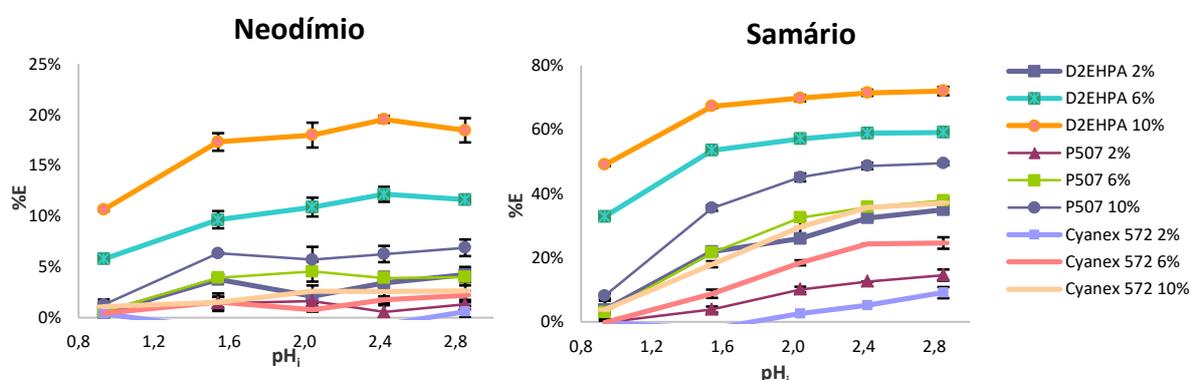


Figura 1. Percentual extração do Nd e Sm em função do pH inicial obtido a partir dos ensaios de SX em batelada com os diferentes extratantes e concentrações.

Para simular do processo de SX em regime contínuo, foram construídas curvas de $\log_{10}D$ versus pH_{eq} , para cada condição analisada, obtendo relações matemáticas que, descrevem a dependência do coeficiente de distribuição em função do pH de equilíbrio, Equação 1. Os coeficientes angulares (a) e lineares (b), das relações matemáticas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Relações matemáticas obtidas a partir das curvas de $\log_{10}D$ versus pH_{eq} .

Extratante	a_{Nd}	a_{Sm}	b_{Nd}	b_{Sm}	R^2_{Nd}	R^2_{Sm}
D ₂ EHPA 2%	1,7508	1,9842	- 4,1342	- 3,3128	0,9651	0,9745
D ₂ EHPA 6%	0,8569	1,1924	- 1,9035	- 1,2654	0,9883	0,9863
D ₂ EHPA 10%	1,0539	1,5262	- 1,7022	- 1,1515	0,9645	0,9957
P507 2%	0,2816	1,6547	- 2,3104	- 3,7877	0,7707	0,9911
P507 6%	1,5074	2,1979	- 3,5508	- 3,4925	0,9058	0,9967
P507 10%	1,6106	2,213	- 3,3279	- 2,9758	0,9587	0,9865
Cyanex 572 2%	0,0999	2,8357	- 2,5252	- 6,6998	1	0,9327
Cyanex 572 6%	1,0167	2,4586	- 3,3632	- 4,5786	0,9717	0,9991
Cyanex 572 10%	1,5592	1,9341	- 3,976	- 3,2532	0,8524	0,9962

$$\log_{10}D = a \cdot pH + b \quad (1)$$

Como a simulação de SX em regime contínuo utilizando P507 10% v/v já foi anteriormente validado com uma planta em escala semi-piloto de 6 estágios, A/O= 0,52 e pH=2,19 do licor de alimentação (FREITAS e VERA, 2020), neste trabalho utilizaram-se os dados do D₂EHPA 10% v/v na modelagem do processo, visto que este apresentou maior extração de Sm. Esses dados encontram-se na Tabela 1 e Figura 2, que proporciona uma visão gráfica da relação do logaritmo do coeficiente de distribuição em função do pH de equilíbrio.

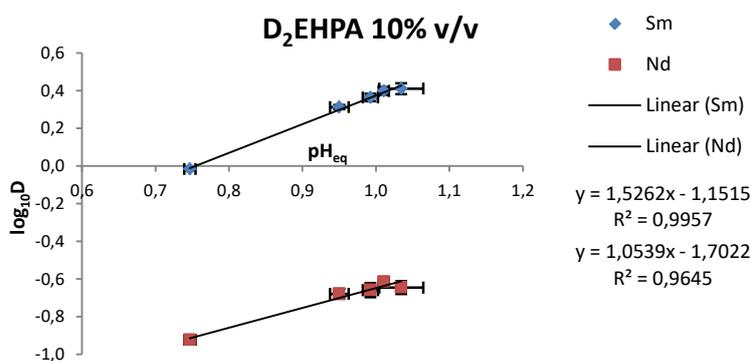


Figura 2. Gráfico de log₁₀D em função do pH de equilíbrio do Nd e Sm para o D₂EHPA 10% v/v.

Através dos coeficientes de determinação, observa-se que as curvas apresentaram bons ajustes entre os dados experimentais. O dimensionamento da planta semi-piloto, previsto pelo modelo foram 8 estágios teóricos, pH=1,0 do licor de alimentação, D₂EHPA 10% v/v e A/O= 1,0. Como a razão A/O para o circuito de extração com D₂EHPA 10% v/v é maior que a utilizada com P507 10% v/v, e não há grande diferença entre o número de estágios, a planta com D₂EHPA tende a ser mais econômica que a do P507 nessas condições. Isso porque com o aumento do A/O, utiliza-se uma vazão menor de extratante, diminuindo o custo do processo. Além disso, na planta com P507 o pH do licor de alimentação é mais alto, sendo necessário maior quantidade de NaOH para o ajuste do pH, podendo encarecer mais o processo. Faz-se necessário um estudo mais aprofundado a respeito do custo do processo como um todo, porém, a princípio a planta com D₂EHPA pode ser promissora.

4.2. Extração em regime contínuo - Validação

No circuito de SX em regime contínuo foram extraídos 24,26% do Nd e 99,83% do Sm. De acordo com a previsão do modelo, seriam extraídos 22,45% do Nd e 99,79% do Sm, tendo um erro relativo entre os dados experimentais e modelados de 7,45% e 0,04%, respectivamente. Os percentuais de extração de Nd e Sm em cada estágio encontram-se na Figura 3.

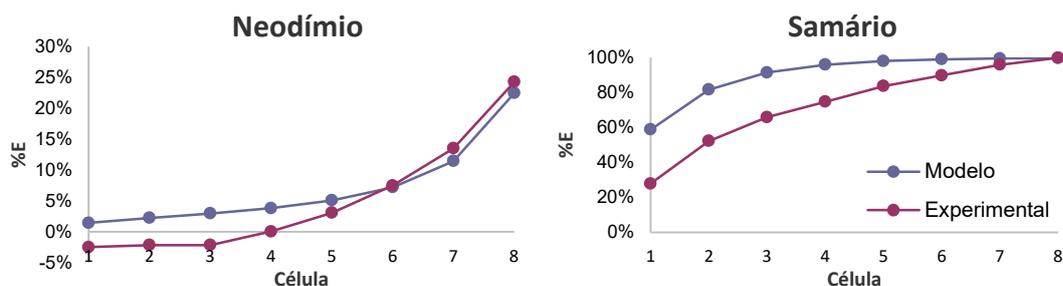


Figura 3. Gráficos de percentuais de extração modelados e experimentais do Nd e Sm em função das células.

Apesar da variação entre cada estágio para o Samário ter sido maior, a concentração desse elemento no refinado da planta ficou bem próxima da concentração predita pelo modelo. Desta forma, como o modelo mostrou ser preditivo para o Neodímio e o Samário, esse foi validado.

5. Conclusão

Demos continuidade ao desenvolvimento de tecnologias de separação de elementos terras raras, onde foram estudados diferentes sistemas extratantes e concentrações na SX no corte Nd/Sm. Foi observada uma maior extração de Sm com a utilização do D₂EHPA 10% v/v. Através dos dados obtidos pelos ensaios de extração em batelada, foram determinados os coeficientes angulares e lineares das retas de log₁₀D em função do pH_{eq}. Diante dos coeficientes do D₂EHPA 10% v/v, foi possível modelar o processo contínuo e validar através de um circuito SX em escala semi-piloto com A/O=1,01, pH= 1,07 e 8 estágios.

6. Agradecimentos

Sou grata a CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pela infraestrutura, ao Ysrael pela orientação e dedicação, bem como a toda equipe de técnicos e bolsistas que contribuíram na realização desse trabalho e à CBMM pelo fornecimento do concentrado de hidróxido de ETR.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.

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

CERQUEIRA E SILVA, T. M.; NEUMANN, R.; SILVA, G. P. **Caracterização dos carbonatos carreadores de elementos terras-raras do complexo carbonatítico Catalão I**. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. **Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção de óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes**. In: VIII Jornada do PCI- CETEM, 2019, Rio de Janeiro. Anais VIII Jornada do PCI - CETEM, 2019.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. **Progresso do desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção de óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes.** In: IX Jornada do PCI- CETEM, 2020, Rio de Janeiro. Anais IX Jornada do PCI - CETEM, 2020.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** CRC Press, 1ªed, New York, 2005.

MCLELLAN, B.C. **Sustainability of Rare Earths - An overview of the state of knowledge.** Minerals, v. 3, p. 304 - 317, 2013.

SILVA, J. V. M.; NASCIMENTO, M. **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: lixiviação sequencial alcalina-clorídrica seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de monazita.** In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 8. Rio de Janeiro, Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**, 5th ed., Saunders College Publishing: Philadelphia; 1998.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas.** Química Nova, v.37, n.4, p. 753-760, 2014.

SUMÁRIO MINERAL 2017. Brasília: Agência Nacional de Mineração, vol. 37, outubro, 2019.