

Progresso do desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras raras empregados na produção de ímãs permanentes

Progress in the development separation technologies for the production of rare earth oxides used in the production of permanent magnets

Renata Maria de Freitas

Bolsista PCI, Eng. Química.

Ysrael Marrero Vera

Supervisor, Eng. Químico, D.Sc.

Resumo

A vasta aplicação dos elementos terras raras (ETR) nas tecnologias do dia a dia, principalmente nas tecnologias verdes, além da baixa oferta e elevados preços, aumentou o interesse mundial por tais elementos. O objetivo desse trabalho é dar prosseguimento a estudos anteriormente realizados no Centro de Tecnologia Mineral de desenvolvimento de tecnologia de separação de ETR presentes na monazita que servirão de insumo pra produção de ímãs permanentes. Diante dessa proposta, foi produzido um licor clorídrico de ETR, onde primeiramente foi realizada a separação do Cério por dissolução clorídrica, seguida por ensaios em batelada para separação no corte Neodímio/Samário utilizando a técnica de extração por solvente com P507 10%(v/v) como extratante. A partir dos resultados obtidos, foi possível modelar o processo de extração em regime contínuo, bem como validar o modelo através de um circuito de extração em regime contínuo em planta semi- piloto. Tal circuito foi realizado com 6 estágios, $A/O=0,52$ e pH da alimentação igual à 2,19. Ao comparar os dados experimentais e modelados, foi possível validá-lo, visto que este foi preditivo para o Neodímio e Samário.

Palavras chave: elementos terras raras, ímãs permanentes, separação.

Abstract

The wide application of rare earth elements (REE) in day-to-day technologies, mainly in green technologies, in addition to the low supply and high prices, has increased worldwide interest in such elements. The objective of this work is to proceed with studies previously carried out at the Center for Mineral Technology related with the development of REE separation technology present in monazite that will serve as input for the production of permanent magnets. In view of this proposal, a REE hydrochloric liquor was produced, where the separation of Cerium by hydrochloric dissolution was first performed, followed by batch extraction tests for separation of Neodymium/Samarium using the solvent extraction technique with P507 10%(v/v) as extractant. From the results obtained, it was possible to model the extraction process, as well as to validate the model through a continuous extraction test developed in a mini-pilot plant. Such continuous extraction experiment was carried out using 6 stages, $A/O=0.52$ and feed solution pH equal to 2.19. When compared the experimental and simulation results, it was possible to validate the model proposed, since it made good estimation for the Neodymium and Samarium.

Key words: rare earth elements, permanent magnets, separation.

1. Introdução

Os elementos terras raras fazem parte de muitos aparelhos tecnológicos de uso cotidiano, sendo que em pequenas quantidades na maioria de suas aplicações (HATCH, 2012). Apesar do termo “terras raras”, tais elementos não são nada raros, sendo encontrados em abundância na litosfera (HURST, 2010; GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005; XIE et al.,2014). As concentrações deles acabam variando de dez a algumas centenas de partes por milhão em peso, o que torna o processamento dos ETR um grande desafio (HURST, 2010), além do fato de apresentarem semelhanças nas propriedades químicas (MOHAMED e SALEH, 2017) e físicas (XIE et al.,2014) o que dificulta a separação e obtenção dos ETR que são encontrados na natureza juntos, em diferentes proporções e em muitas fontes minerais (DE MORAIS, 2002).

O Neodímio (Nd) e Disprósio (Dy) são ETR utilizados como insumo na cadeia produtiva de ímãs permanentes de alta potência (Nd/Dy-Fe-Br), que podem ser utilizados na geração de energia eólica, em veículos elétricos e híbridos, em discos rígidos e em muitos aparelhos eletrônicos (HURST, 2010). Como os elementos terras raras fazem parte dos materiais necessários para as tecnologias emergentes, tornando-os indispensáveis ou difíceis de serem substituídos, eles se tornaram críticos (CHEN e ZHENG, 2019), podendo haver uma vulnerabilidade na economia verde devido à escassez de minerais de terras raras (US DEPARTMENT OF ENERGY CRITICAL MATERIALS STRANTEGY, 2010).

Por conta disso, nos últimos anos o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) vem estudando formas de separar os ETR presentes em minerais que são estratégicos para indústria brasileira. Este trabalho faz parte dessa linha de pesquisa e com ele estamos dando continuidade ao desenvolvimento de tecnologia de separação de Didímio (Praseodímio - Neodímio) e Disprósio, empregando a técnica de extração por solvente (FREITAS e VERA, 2019). A primeira parte do projeto consistiu em, a partir do Hidróxido de ETR fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), realizar a dissolução clorídrica dos ETR trivalentes, a fim de remover/diminuir a concentração de Cério, obtendo licores clorídricos com baixas concentrações de Cério. Em seguida, foi estudada a separação dos ETR no corte Neodímio/Samário (Nd/Sm) empregando a técnica de extração por solventes (SX). Neste estudo foram feitos ensaios de SX em batelada com P507 10%(v/v), que nos permitiu modelar o processo em extração em regime contínuo e validá-lo.

2. Objetivos

Desenvolver tecnologias de separação de elementos terras raras presente em monazita empregando a técnica de extração por solvente, para a obtenção de óxidos de terras raras que servem como subsídio à cadeia produtiva de ímãs de permanentes.

3. Materiais e Métodos

3.1. SX em batelada (corte Nd/Sm)

Os ensaios de extração por solvente em batelada foram realizados utilizando um licor clorídrico contendo ETR, obtido no procedimento de separação do Cério, cuja composição encontra-se na Tabela 1. Já o sistema extratante utilizado foi o ácido organofosforado P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster), na concentração 10%(v/v) diluído em isoparafina 17/21.

Tabela 1. Concentrações de ETR do licor clorídrico.

Óxidos de ETR	La ₂ O ₃ + ETRP*	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
Concentração (g/L)	40,48	0,80	4,50	13,57	0,97

*ETRP Elementos terras raras pesados

Os ensaios de extração em batelada foram realizados em triplicata, utilizando o mesmo volume de solução aquosa e orgânica em frascos vedados, sendo estes agitados por 30 minutos á 300 rpm. Em seguida, ficaram em repouso por mais 30 minutos e foram filtrados em papel de filtro 1PS para a separação das fases. Antes de realizar a análise quantitativa da solução aquosa (refinado), esta foi filtrada em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro.

A quantificação dos elementos foi realizada utilizando o espectrofotômetro UV-Vis da Hach modelo DR-6000, cujos comprimentos de onda utilizados foram: Praseodímio (λ= 444 nm), Neodímio (λ= 794 nm) e Samário (λ= 401 nm). Além disso, os refinados foram titulados com EDTA e indicador Xileno Orange (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 1998), para determinar a concentração total de ETR e por diferença o Lantânio. Outra titulação foi realizada pra determinar a quantidade de H⁺ livre através da titulação com NaOH e indicador misto (vermelho de metila/ azul de metileno), que por sua vez nos ajudou a determinar o pH de equilíbrio (pHeq) e inicial (pHi). Desta forma, foram determinados os percentuais de extração dos ETR, Equação 1, o pH e os coeficientes de distribuição (D), Equação 2. Foram construídas curvas de LogD versus pHeq, que foram necessárias para a modelagem do processo de extração (FREITAS e VERA, 2019).

$$\%E = \frac{[M]_{alimentação} - [M]_{refinado}}{[M]_{alimentação}} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{[M]_{extraído}}{[M]_{refinado}} \quad (2)$$

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de SX em batelada foram usados para obter relações entre os coeficientes de distribuição dos elementos e o pH de equilíbrio que por sua vez foram usadas para simular o processo de extração em regime contínuo e dimensionar uma planta de extração cujo objetivo é extrair 100% de Samário.

O dimensionamento da planta consiste em determinar a quantidade de estágios de extração e a razão A/O do circuito de extração. Para a simulação, equações que descrevem a transferência de massa na planta de extração foram propostas constituindo um sistema de equações que foi resolvido através de técnicas de cálculo numérico.

3.2. SX em regime contínuo (corte Nd/Sm) - Validação

O circuito foi realizado a partir de uma série de misturadores decantadores de 610 mL (misturador 370 mL e 240 mL decantador) em contracorrente. Tal circuito foi realizado utilizando P507 como sistema extratante, pH= 2,19 do licor de alimentação, concentração do extratante igual a 10% (v/v), razão A/O= 0,52 e 6 estágios de extração. As análises quantitativas do ETR presentes nas soluções aquosas antes (licor) e após o contato (refinado) em cada uma das células foram realizadas como descrito anteriormente.

4. Resultados e Discussão

4.1. Extração por solvente em batelada (corte Nd/Sm)

Através da Figura 1a foi possível verificar a variação do percentual extração dos ETR em função do pH de equilíbrio obtidos a partir dos ensaios de SX em batelada com P507 10% (v/v). Além disso, foram construídas curvas de LogD versus pHeq, Figura 1b, a fim de obter relações matemáticas que descrevam a dependência de D e o pH de equilíbrio, que farão parte da modelagem.

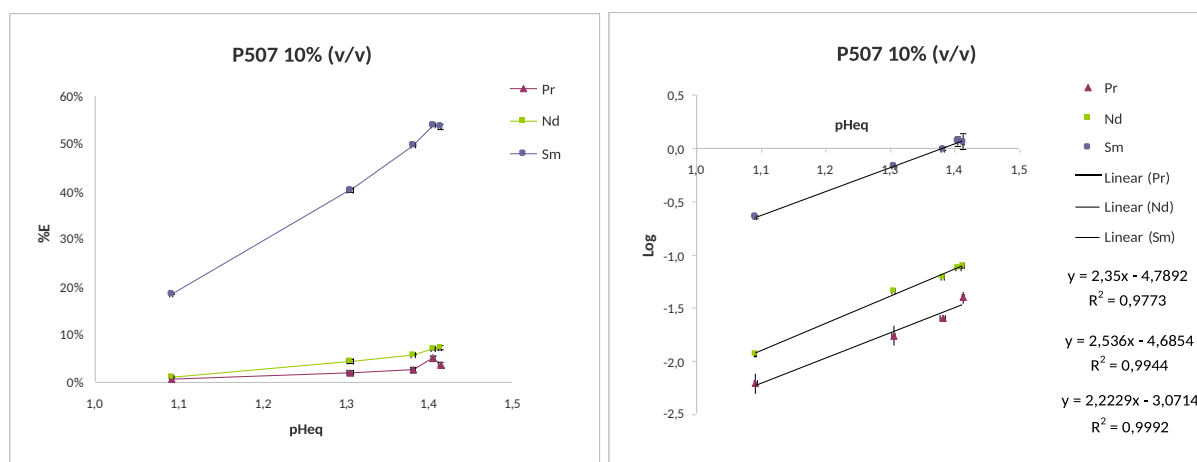


Figura 1. (a) Extrações dos ETR em função do pHeq e (b) curvas de LogD versus pHeq obtidas nas extrações com P507 nas concentrações 10% (v/v).

Na extração em batelada utilizando o P507 10% (v/v) como extratante, foi possível observar uma maior extração de Samário frente aos demais elementos analisados, assim como um aumento na extração desses elementos com o aumento do pH. Este resultado condiz com o esperado, visto que o P507 irá extrair preferencialmente os ETR mais pesados, comparados com os mais leves, além do aumento do pH favorecer a extração.

As curvas de LogD em função do pH de equilíbrio apresentaram bons ajustes entre os dados experimentais, com R^2 próximo à unidade. De acordo com a simulação foi possível dimensionar uma planta semi-piloto para extrair 100% de Samário, para isto seriam necessários 6 estágios de extração, licor de alimentação com pH inicial em torno de 2,2, P507 10%(v/v) como extratante e razão A/O de 0,50.

4.2. SX em regime contínuo (corte Nd/Sm) - Validação

Com o propósito de validar o modelo, um circuito de extração em regime contínuo foi realizado em planta semi-piloto, onde foram extraídos 11,0% de Praseodímio; 17,6% de Neodímio e 94,3% de Samário. De acordo com a simulação, seriam extraídos 7,7% de Praseodímio; 17,3% de Neodímio e 97,0% de Samário. Os percentuais de extração desses elementos em função de cada estágio (célula) encontram-se na Figura 2.

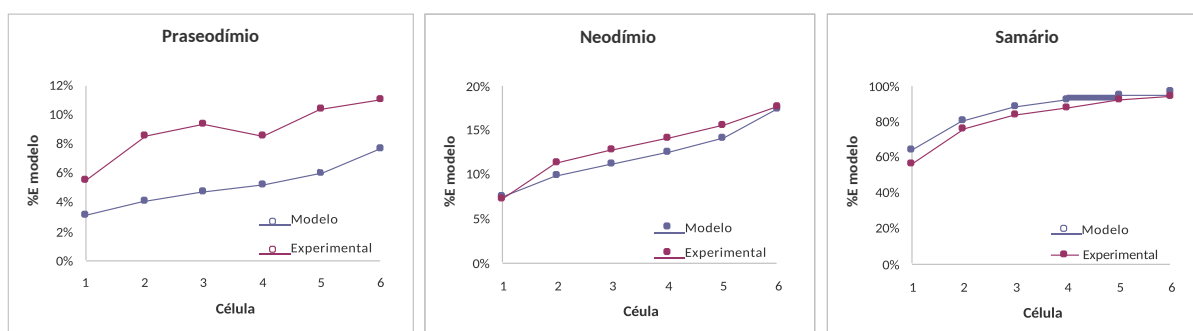


Figura 2. Gráficos de percentuais de extração modelados e experimentais do Pr, Nd e Sm em função das células de extração do processo contínuo.

A partir da comparação entre os resultados dos percentuais de extração modelados e experimentais obtidos na planta semi-piloto, Figura 3, foi possível validar o modelo de SX em regime contínuo. No entanto, o modelo é mais preditivo para os elementos Neodímio e Samário, visto que esses apresentaram bom ajuste; $R^2 = 0,9471$ e $R^2 = 0,9480$; respectivamente. Já para o Praseodímio, o modelo não foi tão preditivo, apresentando um $R^2 = 0,7537$. Como o corte de separação estudado é entre o Neodímio e Samário e o modelo foi preditivo para estes elementos, este foi validado.

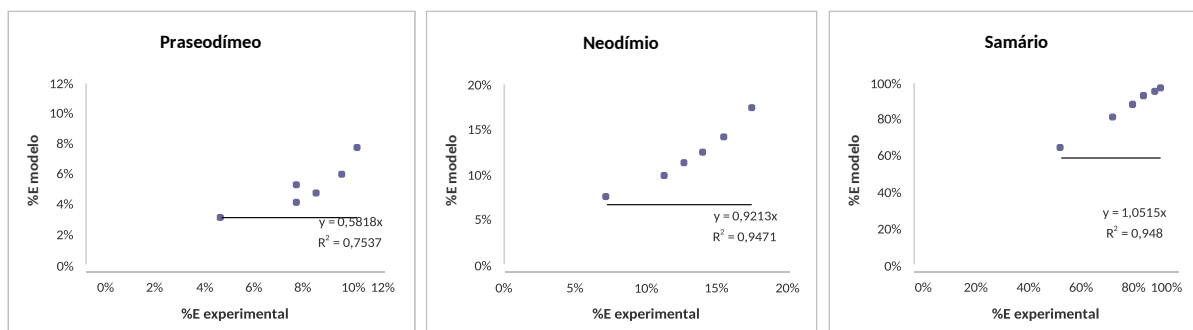


Figura 3. Gráficos de percentuais de extração modelados e experimentais do Pr, Nd e Sm.

5. Conclusão

Através desse trabalho foi possível dá continuidade ao desenvolvimento de tecnologias de separação de elementos terras raras, onde foi estudado a separação dos ETR no corte Nd/Sm utilizando a extração por solvente. Com base nos resultados obtidos pelos ensaios de extração em batelada, coeficiente angular e linear das curvas de logD versus pHeq, foi possível modelar o processo de extração em regime contínuo, onde a partir de um circuito de extração em planta semi-piloto com razão A/O=0,52 e 6 estágios de extração foi possível validar o modelo, sendo este mais preditivo para os elementos Neodímio e Samário.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram neste trabalho, em especial ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pela infraestrutura e materiais disponibilizados e ao supervisor Ysrael pela orientação e dedicação.

7. Referências Bibliográficas

CHEN, Y.; ZHENG, B. **What Happens after the Rare Earth Crisis: A Systematic Literature Review.** Sustainability, 11, 1288, 2019.

DE MORAIS, C.A.; **Fracionamento de Terras Raras com obtenção de produtos de elevada pureza.** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

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.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** CRC Press, 1ªed, New York, 2005.
HATCH, G. P. **Dynamics in the global market for rare earths.** Elements 8(5), p.341-346, 2012.

HURST, C. **China's Rare Earth Elements Industry: What can the west learn?** Institute for the Analysis of Global Security - IAGS, Washington, 2010.

MOHAMED, M. F, SALEH, M. E. **Recovery of Yttrium and Dysprosium from the Rare Earths Concentrate,** Southwestern Sinai. Inorg Chem Ind;12(2):118, 2017.

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

US Department of Energy Critical Materials Strategy, **Green economy vulnerable to rare earth minerals shortages.** United Nations Environment Program Global, 2010.

XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. **A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions.** Minerals Engineering, 56, 10–28, 2014.