

Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes

Development of separation technologies for the production of rare earth oxides used in permanent magnet production

Renata Maria de Freitas
Bolsista PCI, Eng. Química.

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

Resumo

Os elementos terras-raras (ETR) apresentam vasta aplicação nas indústrias de alta tecnologia, sendo cada vez mais necessários como insumo nas tecnologias verdes. O Neodímio e Disprósio, que fazem parte dos ETR, estão presentes em ímãs permanentes de alta potência e foram considerados recursos de médio risco. Desta forma, o objetivo desse estudo é o desenvolvimento de tecnologias de separação dos ETR a fim de obter óxidos de terras-raras usados na fabricação de ímãs permanentes. Para este estudo foi usado um concentrado de hidróxido de terras-raras fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Duas etapas de separação foram realizadas. Na primeira o Cério foi separado dos demais ETR e na segunda o início do estudo da separação dos ETR pesados e leves. Essa segunda etapa foi realizada empregando a técnica de extração por solvente, onde o extratante utilizado foi o ácido organofosforado P507 nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v), cujos resultados serão usados para a simulação e modelagem do processo de separação de ETR leves e pesados. Na primeira etapa foi possível separar 98,9% de Cério do resto dos terras - raras se obtendo um licor clorídrico com $0,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Cério, enquanto na segunda etapa foi possível obter valores de do coeficiente de distribuição (D) dos ETR em função do pH de equilíbrio a partir dos quais se construíram curvas de LogD em função do pH de equilíbrio, necessárias na modelagem. De forma geral, as extrações dos ETR aumentaram com o aumento da concentração de P507 e com o aumento do pH de equilíbrio.

Palavras chave: elementos terras-raras, ímãs permanentes, extração por solvente.

Abstract

Rare earth elements (REE) are widely used in high-tech industries and are increasingly needed as input in green technologies. Neodymium and Dysprosium, which are part of the REEs, are present in high powered permanent magnets and were considered medium risk resources. Thus, the objective of this study is to develop technologies for separation of REE to obtain rare earth oxides that will be part of the production of permanent magnets. This study was conducted from a rare earth hydroxide supplied by The Brazilian Metallurgy and Mining Company (CBMM), where two separation steps were performed. The first consisted of separating the Cerium from the other REE and the second consisted of separating the heavy and light REE in the Neodymium/Samarium cut. This second step was performed using the solvent extraction technique, where the extraction system used was

the organophosphorus acid P507 at concentrations of 2%, 6% and 10% (v/v), whose results will be used for the simulation and modeling of the light and heavy ETR separation process by solvent extraction. In the first stage it was possible to separate 99% of cerium from the other rare earths obtaining a hydrochloric liquor with 0.86 g.L⁻¹ of Cerium, while in the second stage it was possible to obtain REE distribution coefficient (D) values a function of the equilibrium pH from which they were constructed LogD curves as a function of the equilibrium pH, necessary in the modeling. Overall, REE's extractions increased with increasing P507 concentration and increasing equilibrium pH value.

Key words: rare earth elements, permanent magnets, solvent extraction.

1. Introdução

Cada vez mais os elementos terras-raras (ETR) vêm se mostrando necessários, principalmente por conta da transição da economia atual para uma mais verde e de baixo consumo de carbono, onde ímãs permanentes, baterias NiMH recarregáveis, fósforo de lâmpadas fluorescentes e de Leds, catalisadores e muitas outras tecnologias apresentam tais elementos (BINNEMANS et al., 2013). Dentre os materiais que podem ser aplicados em tecnologias verdes, Neodímio (Nd) e Disprósio (Dy), que fazem parte dos ETR, foram identificados como recursos de médio risco, ou seja, a demanda de Nd e Dy em algum momento pode exceder a produção antes de 2050 (VALERO; CALVO; ORTEGO, 2018). Esses elementos encontram-se presentes em ímãs permanentes de alta potência de neodímio-ferro-boro (NdFeB), utilizados em motores elétricos a fim de produzir maior potência e torque com menor tamanho e peso (GUPTA.; KRISHNAMURTHY, 1992).

Dos principais minerais que contêm ETR, apenas a monazita é de interesse comercial no Brasil, já que a bastnasita não ocorre em quantidades significativas, no território brasileiro, e a xenotima apenas em quantidades pequenas em minas aluviais de Estanho (SOUSA FILHO, 2014). Além disso, na mina de Araxá (MG) o rejeito da produção de Nióbio da CBMM apresenta grande quantidade de ETR, sendo extraídos na forma de sulfatos duplos e Hidróxidos de ETR que são comercializados, desde 2010 com capacidade de 1200 t/ano (TAKEHARA; SILVEIRA, 2014).

Nos últimos anos, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) vem estudando formas de separar os ETR utilizando a extração por solvente (SX), a partir de licores clorídricos sintéticos de ETR com composição semelhante à lixívia de monazita (Nascimento et al., 2014). O presente trabalho foi realizado utilizando o Hidróxido de ETR da CBMM para a produção do licor clorídrico que será usado para estudar a separação de Didímio (Praseodímio - Neodímio) e Disprósio, empregados na produção de ímãs permanentes. A estratégia para separar didímio e disprósio de uma mistura de ETR consiste em quatro etapas ou cortes de separação. O primeiro corte é do Nd/Sm sendo separados os ETR leves de pesados. Nesta separação os ETR pesados são extraídos e os Leves permanecem na fase aquosa (refinado). A segunda etapa consiste em separar La/Pr a partir do refinado da primeira etapa. Nesta etapa o didímio é extraído e o Lantânio fica na fase aquosa. Para obter o Disprósio, são necessários também dois cortes, um entre Tb/Dy e outro entres Dy/Ho. O extrato da primeira etapa será usado na 3ª e 4ª etapas.

Como o hidróxido trabalhado apresenta grande quantidade de Cério, foi necessário primeiramente separá-lo dos demais ETR e em seguida proceder à SX no corte Neodímio/Samário (Nd/Sm) obtendo resultados que posteriormente farão parte da modelagem e simulação do processo de separação de ETR.

2. Objetivo

Desenvolver tecnologias de separação de elementos terras-raras a fim de contribuir com a implementação e o desenvolvimento integral da cadeia produtiva sustentável de seus óxidos, que servem como subsídio para produção de ímãs permanentes, a partir de monazita da mina da CBMM de Araxá.

3. Material e Métodos

3.1. Separação do Cério por solubilização seletiva com ácido clorídrico

A composição do hidróxido de ETR da CBMM aparece na Tabela 1. A composição deste hidróxido foi fornecida pela própria empresa.

Tabela 1. Composição dos elementos presentes no Hidróxido de ETR fornecidos pela CBMM.

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Outros
Composição (%)	30,31	47,78	4,21	12,35	1,01	4,34

A separação do cério dos outros ETR foi realizada misturando o hidróxido de ETR com 2,5mL de água/g de hidróxido. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado com Ácido clorídrico (HCl) 12mol.L⁻¹ até a estabilidade do pH a 2,8; sendo que a dosagem foi realizada de maneira lenta para não promover a solubilização do Ce⁺⁴, em pH < 2,8. Este experimento foi realizado em temperatura ambiente (25°C) sob agitação. Após esse tempo, a mistura foi filtrada em sistema de filtração à vácuo e o sólido (*cake*) coletado no papel de filtro foi lavado com 2,5mL de água/g de hidróxido.

Um licor clorídrico solubilizando completamente a mistura de Hidróxidos de ETR da CBMM incluindo o Cério também foi preparado. Para isto foi adicionado HCl 12mol.L⁻¹ à mistura do Hidróxido de ETR e água.

As análises quantitativas dos elementos terras-raras presentes no licor clorídrico de ETR sem Cério e com Cério foram realizadas por espectrofotometria UV-Vis usando um espectrofotômetro modelo DR-6000 da Hach. Os elementos que apresentaram picos de absorção e seus respectivos comprimentos de onda foram: Cério ($\lambda = 296$ nm), Praseodímio ($\lambda = 444$ nm), Neodímio ($\lambda = 794$ nm) e Samário ($\lambda = 401$ nm). Para a quantificação destes elementos foram preparadas curvas de calibração para cada um dos elementos anteriores. A quantificação do Lantânio foi realizada por diferença da concentração total de ETR obtida a partir da titulação complexométrica com EDTA, usando como indicador o Xileno orange (SKOOG; HOLLER; NIEMAN 1998).

3.2. SX no corte Nd/Sm

Os ensaios de extração por solvente foram realizados utilizando como extratante o ácido organofosforado P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster) nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v)¹, diluídos em isoparafina 17/21. Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando 30 mL de solução aquosa e 30 mL de solução orgânica em frascos vedados, sob agitação de 300 rpm por 30. Depois da agitação as fases foram separadas em papel de filtro 1PS, posteriormente a fase aquosa foi filtrada em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro. Foram determinados os percentuais de extração dos ETR para cada sistema extratante, Equação 1. Além disso, foram realizadas as medidas pH dos refinados e foram determinados os coeficientes de distribuição (D) do Sm, Equação 2, e a partir desses construíram-se as curvas de LogD versus pH de equilíbrio, que serão necessárias para a modelagem do processo de extração.

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

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

Nas equações 1 e 2 $[M]_{alimentação}$ representa a concentração de um determinado ETR no licor de alimentação e $[M]_{refinado}$ e $[M]_{extraído}$ representam as concentrações de um determinado ETR no refinado e extraído para fase orgânica.

4. Resultados e Discussão

4.1. Separação do Cério

A composição do licor de ETR após a dissolução clorídrica seletiva dos ETR partindo de Hidróxido de ETR encontra-se na Tabela 2.

A partir desses resultados, pode-se verificar que o licor de ETR clorídrico obtido apresentou uma concentração de 0,86 g.L⁻¹ de CeO₂ o que representa uma eficiência de 98,9% de separação de Cério dos outros ETR. A amostra de hidróxido de terras-raras fornecida pela CBMM apresentava 47,78% de Cério em sua composição, foi realizada a separação deste através da dissolução clorídrica dos ETR trivalentes.

¹ Tais concentrações do solvente orgânico foram escolhidas baseadas no limite estequiométrico, excesso de 300% e 500%, respectivamente.

Tabela 2. Concentrações de ETR do licor clorídrico após separação de Cério.

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)	55,22	0,86	7,19	21,39	1,62

*ETRP Elementos terras – raras pesados

Como os íons de Cério encontravam-se na forma de Ce⁺⁴ (tetravalente), este permaneceu insolúvel à medida que os demais ETR foram solubilizados em meio clorídrico em pH > 2,8.

O licor de ETR sem cério foi usado nos ensaios de extração por solvente para estudar a separação de ETR pesados de leves, corte Sm/Nd.

4.2. SX no corte Nd/Sm

As Figuras 2, 3 e 4 mostram os valores de extração dos ETR em função do pH de equilíbrio obtidos quando se empregou como extratante P507 nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v).

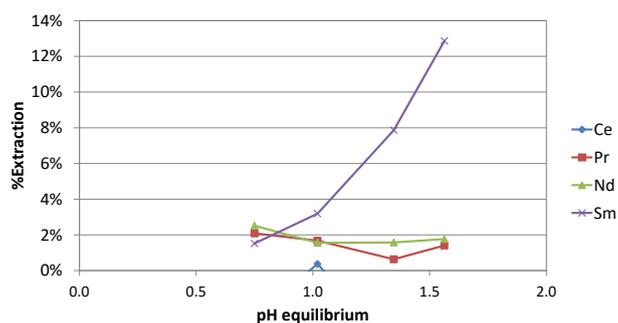


Figura 2. Extrações dos ETR em função do pH de equilíbrio e da concentração do extratante P507 2% (v/v).

Foi possível verificar que dos elementos mostrados o mais extraído foi o samário o que é de esperar por ser o mais pesado e o extratante usado tem maior preferência por ETR pesados do que por ETR leves.

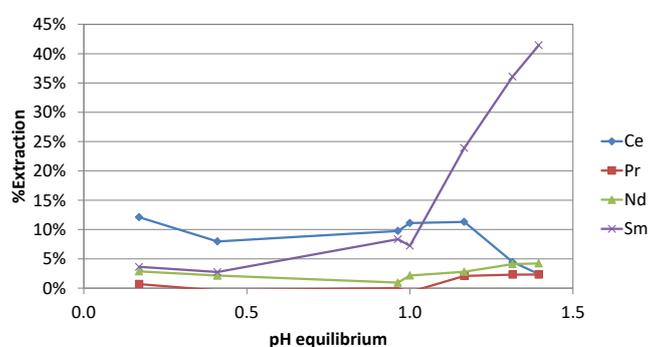


Figura 3. Extrações dos ETR em função do pH de equilíbrio e da concentração do extratante P507 6% (v/v).

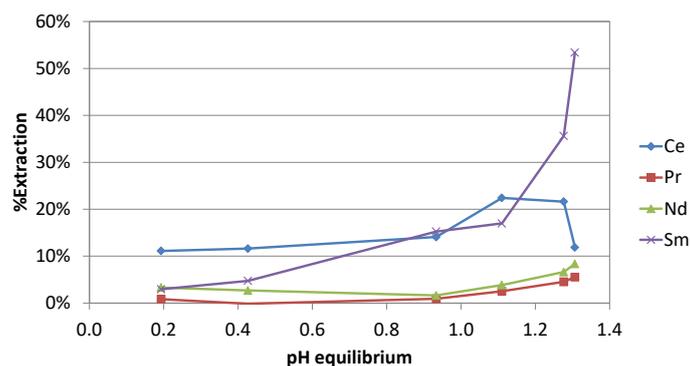


Figura 4. Extrações dos ETR em função do pH de equilíbrio e da concentração do extratante P507 10% (v/v).

Além disso, se observou que a extração dos ETR aumentou com o aumento do pH e da concentração do extratante e este comportamento é mais visível no caso do elemento samário, por exemplo, considerando o mesmo nível de pH (pH=1,3), as extrações de samário foram 7,9%; 36,1% e 58,8%; para as concentrações 2%, 6% e 10%, respectivamente.

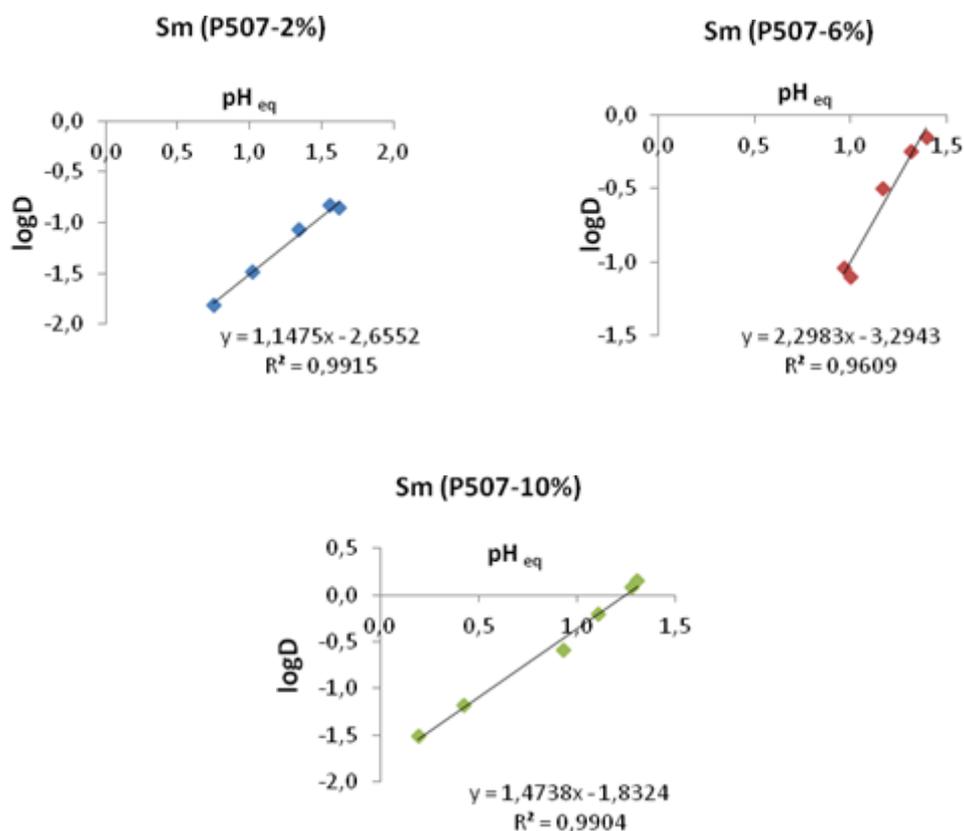


Figura 5. Curvas de LogD do Sm versus pH de equilíbrio obtido nas extrações com P507 nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v).

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) das retas de ajuste dos pontos experimentais próximos da unidade nas três concentrações do extratante indicam que o modelo proposto para relacionar o coeficiente de distribuição do Sm e o pH de equilíbrio é adequado para descrever esta relação (Figura 5).

Desta forma, essas curvas serão utilizadas na modelagem e simulação do processo de separação dos ETR pesados e leves por extração por solvente.

5. Conclusão

Neste trabalho foi iniciado o estudo do processo separação dos ETR usados na fabricação de ímãs permanentes. Na primeira etapa do trabalho se separou 98,9% do Cério a partir da lixiviação seletiva dos ETR com ácido clorídrico. Com o estudo do corte Nd/Sm foi possível verificar uma maior extração de Sm com o aumento da concentração de P507 e foi possível de se obterem as curvas de LogD em função do pH de equilíbrio da reação de extração. Esses resultados serão utilizados na modelagem e simulação que auxiliará na definição das melhores rotas para separar ETR usados na fabricação de ímãs em função dos custos de processo.

6. Agradecimento

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelos recursos e materiais disponibilizados, ao supervisor Ysrael Marrero Vera pela dedicação e orientação a equipe de técnicos e bolsistas pela ajuda e contribuições realizadas ao trabalho.

7. Referências Bibliográficas

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

BINNEMANS, K.; JONES, P.T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T.V.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERTF, M. **Recycling of rare earths: a critical review**. Journal of Cleaner Production, Prod. 51, 1-22, 2013.

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.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. International Materials Reviews, v. 37 (5), p. 197-210, 1992.

NASCIMENTO M.; VERA, Y.; MANHAES, B.S.; GOMES, R.C. **Estudo da separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais do XX COBEC, 2014.

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.

TAKEHARA L.; SILVEIRA F.V. **Avaliação do Potencial de Terras-Raras no Brasil**. In: Martins C., Lima P.C.R., Teixeira L.S., Teixeira M.P., Queiroz Filho A.P. **Minerais Estratégicos e Terras-Raras**. Centro de Documentação e Informação; Edições Câmara. Brasília, DF, Série estudos estratégicos, no 3, p. 202-219, 2014. VALERO, A.; CALVO, G.; ORTEGO, A. **Material bottlenecks in the future development of green technologies**. Renew. Sustain. Energy Rev., 93, 178-200, 2018.