

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE SAMÁRIO E NEODÍMIO A PARTIR DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM REGIME CONTÍNUO

STUDY OF SEPARATION OF SAMARIUM AND NEODYMIUM FROM LIQUID- LIQUID EXTRACTION IN CONTINUOUS REGIME

Gabriella Campos de Sant Ana Bastos

Aluna de Graduação de Engenharia Química, 5º período, UFRJ

Período PIBITI/CETEM: fevereiro de 2022 a agosto de 2022

gabriellacampos@eq.ufrj.br

Marcelo De Luccas Dourado Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

mdourado@cetem.gov.br

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

yvera@cetem.gov.br

RESUMO

O objetivo principal do presente trabalho foi definir a configuração de um circuito para separação em regime contínuo dos elementos terras - raras (ETRs) neodímio (Nd) e samário (Sm) a partir da técnica de extração por solvente (SX). A metodologia usada consistiu em definir o melhor circuito de separação a través da simulação do processo de SX. A simulação foi realizada em Python e o modelo matemático empregado para descrever a extração considerou que o valor do coeficiente de distribuição de cada elemento (D) é constante em cada estágios de extração. O valor de D de cada ETR se obteve da isoterma de extração que foi obtida em ensaios de extração de bancada. Os ensaios de extração se realizaram com um licor de ETRs isento de cério. O licor de ETRs se preparou solubilizando com HCl concentrado os elementos terras – raras menos o cério. De acordo com a simulação, o circuito de extração ótimo usando D₂EHPA 2% (v/v) tinha 13 estágios e uma razão das vazões das fases (A/O) de 0,4. O circuito de extração otimizado com P507 6% (v/v) apresentou 11 estágios e uma razão A/O de 0,4. O ensaio de extração contínua dos ETR com P507 nas condições ótimas mostrou uma extração de 96,4% de Sm e uma pureza de Nd e mais leves no refinado igual a 99,8%. Além disso, quando o extratante foi D₂EHPA foi possível extrair 99,2% de Sm e obteve-se uma pureza do Nd e mais leves no refinado igual a 99,9%. Os resultados de extração em regime contínuo mostraram que a metodologia de estudo proposta para definir os parâmetros de separação de Nd e Sm por SX foi validada em escala mini piloto.

Palavras-chave: Elementos de Terras Raras, Extração por Solvente, Samário, Neodímio

ABSTRACT

The main objective of the present work was to define the configuration of a circuit for continuous separation of rare earth elements (REEs) neodymium (Nd) and samarium (Sm) using the solvent extraction technique (SX). The methodology used consisted of defining the best separation circuit through the simulation of the SX process. The simulation was performed in Python and the mathematical model used to describe the extraction considered that the value of the distribution coefficient of each element (D) is constant at each extraction stage. The D value of each REE was obtained from the extraction isotherm that was obtained in bench extraction tests. Extraction tests

were carried out with a cerium-free REE liquor. The REE liquor was prepared by solubilizing the earth elements – rare except cerium – with concentrated HCl. According to the simulation, the optimal extraction circuit using D₂EHPA 2% (v/v) had 13 stages and a phase flow rate (A/O) of 0.4. The extraction circuit optimized with P507 6% (v/v) presented 11 stages and a A/O ratio of 0.4. The continuous extraction test of REEs with P507 under optimal conditions showed an extraction of 96.4% of Sm and a purity of Nd and lighter in the raffinate equal to 99.8%. Furthermore, when the extractant was D₂EHPA, it was possible to extract 99.2% of Sm and a purity of Nd and lighter in raffinate equal to 99.9% was obtained. The results of continuous extraction showed that the study methodology proposed to define the parameters of separation of Nd and Sm by SX was validated in a mini pilot scale.

Keywords: Rare Earth Elements, Solvent Extraction, Samarium, Neodymium

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) compõem um grupo de 17 elementos químicos formado pela série dos lantanídeos, desde o lantânio (La) ao lutécio (Lu), juntamente com os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y). Normalmente, eles são encontrados na natureza misturados em minérios e apresentam características peculiares como, por exemplo, o magnetismo intenso, a absorção e emissão de luz, podendo ser utilizado na produção de catalisadores automotivos (La, Ce), motores elétricos (Dy, Pr e Nd), reatores nucleares (Er e Eu), geradores eólicos (Pr, Nd, Dy e Tb), no refino de petróleo (La, Ce, Sc, Nd e Lu), na tecnologia aeroespacial, na fabricação de lâmpadas de LED, superímãs e lasers (BRAGA, 2014). A elevada empregabilidade dos elementos terras - raras está baseada na exploração de suas propriedades ópticas, magnéticas e redox, que proporcionam leveza, resistência e eficiência tecnológica e energética ao produto final (EPA, 2012; KRISHNAMURTHY E GUPTA, 2015; SOUSA FILHO E SERRA, 2014).

Por conta dessa alta aplicabilidade, tornou-se indispensável em produtos com alta tecnologia e industrial. No entanto, a obtenção desses elementos puros é difícil devido à similaridade química das espécies. Contudo, uma pequena variação do raio atômico com o aumento do número atômico (Z) dos lantanídeos, conhecida como contração lantanídica, é responsável pelas pequenas variações nas propriedades físicas e químicas destes elementos como, por exemplo, o grau de basicidade que diminui ao longo desta série, que refletem na hidrólise dos íons, na solubilidade dos sais, na decomposição térmica dos oxi-sais e na formação de espécies complexas (LUIZ e NUNES 2013). Dessa maneira, é de suma importância construir novas perspectivas estratégicas e científicas a fim de promover um domínio sobre a separação dos elementos terras raras.

Neste estudo, foram realizados ensaios em batelada em escala de bancada e em regime contínuo em escala mini-piloto da separação de ETR leves de médios e pesados representada pelo corte Sm/Nd. Partiu-se de um licor de ETR isento de cério obtido da lixiviação seletiva dos ETRs com HCl. Modelou-se o processo de extração contínuo dos ETR com extratantes ácidos organofosforados. O extratante que apresentou um resultado satisfatório foi o P507 6% (v/v), mesmo que tenha obtido um percentual menor de extração de Sm. Com base nas evidências coletadas, foi possível separar Sm e Nd a partir dos extratantes organofosforados, a fim de promover o domínio da tecnologia de separação de terras raras para o desenvolvimento da tecnologia nacional.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi determinar os parâmetros experimentais e operacionais da separação de Sm e Nd em regime contínuo usando como técnica de separação a extração por solvente

e realizando o processo de separação em células de extração do tipo misturado – decantador em série. Os solventes estudados foram P507 6% (v/v) e D₂EHPA 2% (v/v).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para a realização dos ensaios necessários para o trabalho foram utilizados os seguintes materiais: Sm₂(CO₃)₃, Nd₂(CO₃)₃, HCl concentrado, D₂EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico); P507 ácido 2etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil éster; Isoparafina, solução de EDTA 0,05 mol/L e um concentrado de hidróxido de terras raras fornecido pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Para a quantificação do pH e dos ETRs, utilizou-se um titulador automático Metrohm modelo Titrino 848 Plus (Suíça) e o espectrofotômetro UV-Vis (Cary 60, Agilent Technologies, EUA).

3.2 Curva de calibração

Inicialmente, os carbonatos Sm₂(CO₃)₃ e Nd₂(CO₃)₃ foram calcinados em um forno a 900°C. Após o resfriamento, preparou-se a solução-mãe de Sm₂O₃ e Nd₂O₃ contendo 2,52 g/L e 15,1 g/L, respectivamente, por meio da reação dos óxidos com um excesso de 10% de HCl concentrado sob aquecimento. Em seguida, a solução-mãe dos óxidos foi avolumada e diluída. Sucederam-se análises no espectrofotômetro UV-Vis para quantificação de Sm e Nd em cada amostra. A varredura foi feita a partir de 300-900 nm e tais análises utilizaram cubetas de 5 cm para o Sm e 1 cm para o Nd. Por fim, mensurou-se a absorbância de Sm₂O₃ em 401 nm e a absorbância de Nd₂O₃ em 794 nm.

3.3 Isoterma

O objetivo da isoterma foi determinar o coeficiente de partição dos elementos Sm e Nd quando são extraídos com o extratante D₂EHPA ao 2% (v/v) e P507 ao 6% (v/v). Estes sistemas extratantes apresentaram melhores resultados em um estudo prévio em que se avaliaram diferentes sistemas extratantes e foi realizado por Freitas e Vera, 2019.

Para a construção da isoterma, contactou-se o extratante com o licor em razões A/O variando de 1/8 a 1/1. Os ensaios foram realizados em triplicata, sob agitação de 300 rpm em mesa agitadora por 30 min. Após a separação de fases, filtrou-se o orgânico em papel de filtro tipo 1PS e o refinado, em membrana filtrante de celulose de 0,22 µm. Em seguida, quantificaram-se no refinado o Sm e Nd por espectrofotometria UV-Vis e as concentrações destes em fase orgânica foram calculadas por balanço de massa.

3.4 Modelagem, simulação e validação em regime contínuo e em escala mini piloto

A partir da utilização da ferramenta Python, foi possível estimar o número de estágios e a razão A/O para extrair, pelo menos, 99% de samário. Desses resultados simulados, selecionou-se para cada sistema extratante um circuito de extração contínuo com base na pureza e recuperação dos ETR leves no refinado. Usando o extratante P507, o arranjo escolhido foi o de 11 estágios e razão A/O 0,4; já para o extratante D₂EHPA, 13 estágios e razão A/O 0,4. Ambas as configurações operaram experimentalmente o que serviu para validar a simulação. Os dois circuitos de extração operaram por cerca de 30 horas até atingir o estado estacionário.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curva de calibração

A partir das absorbâncias encontradas nas análises no UV foi elaborado um gráfico de Absorbância versus concentração. Em seguida, ajustou-se a reta passando pelo zero de acordo com a Lei de Lambert-Beer (Figura 1).

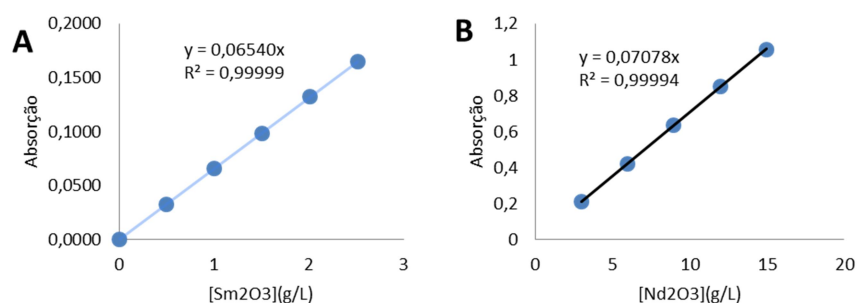


Figura 1: Curvas de calibração do Sm e Nd.

4.2 Isoterma

A partir das isotermas de extração foi possível determinar os coeficientes de extração do Sm e Nd em cada extratante utilizado no estudo. Na isoterma da D₂EHPA 2% e pH da alimentação igual a 2, o coeficiente de partição do samário foi 0,5220 e o do neodímio, 0,0294. Já na isoterma do P507 6% e pH da alimentação igual a 2,8, o D do samário foi 0,5208 e o D do neodímio 0,0323. Além disso, foi observado que o ajuste não apresentou um bom resultado; no entanto, é possível considerar que os coeficientes de partição para o corte entre médios e leves seria aproximadamente constante (Qi, 2018).

Tabela 1: Resultados dos extratantes D₂EHPA e P507 em relação a D e R² de cada elemento

| Extratante (%) | D Sm/ R ² | D Nd/ R ² |
|--------------------------|----------------------|----------------------|
| D ₂ EHPA (2%) | 0,5571 (82,50%) | 0,031 (61,75%) |
| P507 (6%) | 0,5769 (56,90%) | 0,0513 (19,84%) |

4.3 Modelagem, simulação e ensaio de validação da extração contínua em escala mini piloto

O modo de operação do ensaio foi através de um sistema contracorrente em um regime contínuo, onde foram utilizados misturadores decantadores em série.

Os resultados obtidos mostraram que, quando o extratante utilizado foi o D₂EHPA 2% (v/v), se obteve uma extração de 99,2% de Sm, e sua a recuperação do refinado foi de 0,8%. A pureza de Nd + leves no refinado foi de 99,9% (Tabela 2).

Tabela 2: Relação dos resultados obtidos na simulação e no ensaio experimental de cada extratante

| Recuperação/Pureza | Simulado | | Experimental | |
|------------------------|----------|---------------------|--------------|---------------------|
| | P507 | D ₂ EHPA | P507 | D ₂ EHPA |
| Recuperação Nd + leves | 87,0% | 92,2% | 84,9% | 89,8% |
| Pureza Nd + leves | 99,90% | 99,9% | 99,8% | 99,9% |
| Extração Sm | 99,40% | 99,6% | 96,4% | 99,2% |

No entanto, foi observado que a célula da alimentação emulsionou, embora não tenha comprometido a operação em regime contínuo. Uma possível explicação foi o carregamento excessivo do solvente e a baixa solubilidade do complexo ETR-D₂EHPA na fase orgânica em baixa concentração de D₂EHPA (2% v/v) (ZHANG, ZHAO E SCHREINER, 2016).

Quando o extratante utilizado foi o P507 6% v/v, os resultados obtidos mostraram que houve uma extração de 96,4% de Sm, uma recuperação do refinado de 3,6%. A pureza do neodímio e mais leves no refinado foi igual a 99,8% (Tabela 2). Por esse motivo, selecionou-se o extratante P507 para a continuidade dos estudos de separação dos ETR leves.

A partir da comparação dos resultados obtidos experimentalmente e os simulados podemos dizer que o modelo matemático proposto e a metodologia utilizada para calcular os coeficientes de distribuição dos elementos foi capaz de descrever adequadamente o processo de extração do Nd e Sm em regime contínuo pelos extratantes D₂EHPA 2% e P507 6%. A metodologia usada considerou que o valor de D de cada elemento em cada estágio é constante e sua determinação realizada a partir de isotermas de extração em ensaios em batelada.

5. CONCLUSÃO

A partir desse estudo foi possível definir os parâmetros do corte Sm/Nd, utilizando a razão A/O, número de estágios, D constante e fator de seletividade necessários para realizar a extração líquido-líquido em regime contínuo do par samário e neodímio. Os resultados em batelada foram utilizados na modelagem e simulação, que auxiliou na definição de rotas para o corte. O extratante P507 foi melhor do que D₂EHPA nas condições estudadas pois não houve formação de emulsão na fase orgânica. As evidências coletadas no ensaio mini piloto apontam para a direção de que o modelo considerando D constante pode ser adequado para a simulação da separação de ETRs médios e leves. Por fim, o estudo da separação de Sm e Nd é de suma importância para a obtenção de tecnologia de ponta a fim de corroborar para o desenvolvimento de processo de separação de terras raras.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao meu orientador Ysrael Marrero Vera pela oportunidade, ao CBMM pelos hidróxidos fornecidos, à bolsista PCI Renata Freitas pelos dados experimentais, ao Marcelo Dourado, Davi de Carvalho e aos colaboradores do CETEM pela atenção e constante ajuda durante o trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, G. B. **A química das terras raras e suas potencialidades**. Monografia. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL- REI. 20014.

FREITAS, R. M e VERA, Y.M. **Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes CETEM/MCTIC**, 2019.

ZHANG, J.; ZHAO, B. AND SCHREINER, B. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements** (Cham: Springer, 2016).

LUIZ, J. M. L; NUNES, R. S. N. **Síntese, caracterização e comportamento térmico de amidos sulfonatos de terras raras**, Quim. Nova, Vol. 36, No. 3, 426-430, 2013.

QI, D. **Hydrometallurgy of Rare Earths**. Cambridge, MA: Elsevier, [2018].

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.