

Separação de terras-raras leves a partir de um concentrado de hidróxidos: modelagem, simulação e validação em regime contínuo

Light rare earth separation from hydroxide concentrate: modeling, simulation and validation in continuous trials

Marcelo de Luccas Dourado
Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Ysrael Marrero Vera
Supervisor, Químico e Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Com o avanço da indústria automobilística para o desenvolvimento sustentável, espera-se que o consumo de ímãs permanentes aumente na década de 2021-2030, o que demandará um aumento na produção de Samário (Sm) e Neodímio (Nd). Como esses metais são considerados críticos e dada a abundância desses elementos no território nacional, destaca-se a urgência do país em dominar o refino desses metais por meio de tecnologias autóctones. Assim, esse trabalho desenvolveu uma modelagem empírica para a separação Sm/Nd com D2EHPA a partir de um concentrado de hidróxidos de terras-raras leves. A metodologia experimental contemplou três fases: aquisição de dados de equilíbrio em batelada, simulação da separação e validação em regime contínuo em escala mini piloto. Os resultados da simulação mostraram que uma configuração de 7 estágios e razão A/O 0,30 previu 99,4% de extração do Sm e 80% de recuperação do Nd no aquoso, que foi validada no ensaio em regime contínuo. Portanto, esse trabalho pretende pavimentar o caminho para o estabelecimento de uma tecnologia brasileira de obtenção dos elementos constituintes dos ímãs permanentes.

Palavras-chave: elementos de terras raras, neodímio, extração por solventes, modelagem, simulação.

Abstract

With the advancement of the automobile industry towards sustainable development, the demand for permanent magnets is expected to increase in the decade 2021-2030, which will demand an increase in the production of Samarium (Sm) and Neodymium (Nd). As these metals are considered critical and given the abundance of these elements in the national territory, it is urgent to master the refining of these metals through autochthonous technologies. Thus, this work developed an empirical model for the Sm/Nd separation with D2EHPA from a light rare-earth hydroxide concentrate. The experimental methodology included three phases: equilibrium data acquisition in batch experiments, solvent extraction simulation, and continuous regime trials to validate the model in mini pilot scale. We showed that a 7-stage and 0.30 W/O ratio predicted 99.4% Sm extraction and 80% Nd recovery in the aqueous, which was validated in the continuous trial. Therefore, this work aims to pave the way for the establishment of a Brazilian technology for obtaining the constituent elements of permanent magnets.

Key words: rare earth elements, neodymium, samarium, solvent extraction, modeling, simulation.

1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) são os dezessete elementos químicos que pertencem ao Grupo 3 e aos períodos 4, 5 e 6 do bloco *d* da Tabela Periódica. Dentre eles, destacam-se o Samário e o Neodímio para a fabricação de ímãs permanentes de veículos elétricos e turbinas eólicas (VERA, 2015). Com o avanço da indústria automobilística para o desenvolvimento sustentável, espera-se que a demanda por ímãs aumente na década de 2021-2030, o que demanda um aumento na produção de ETRs. No entanto, esses minerais críticos estão sujeitos ao risco de desabastecimento devido a fatores de ordem econômica, geológica e/ou geopolítica. Logo, fica clara a urgência de que o país detenha a tecnologia extrativa e que seja competitiva em âmbito mundial para que não haja escassez desses metais no território brasileiro.

Estudos anteriores (DE FREITAS; VERA, 2021; NASCIMENTO, 2021) projetaram um sistema de separação Sm/Nd com D2EHPA usando um modelo semiempírico, cujas previsões foram validadas em escala mini piloto, para a produção de um refinado isento de Sm. Esses trabalhos descreveram a extração por meio de uma relação entre a acidez do meio aquoso e o coeficiente de distribuição do elemento; no entanto, o modelo considera apenas o mecanismo de extração por troca catiônica entre um ETR e um íon hidrogênio. Sabe-se que em regime contínuo podem ocorrer simultaneamente outros mecanismos de extração, como a troca entre um ETR na fase aquosa e um ETR na fase orgânica (LYON; UTGIKAR; GREENHALGH, 2017). Além disso, a metodologia de aquisição de dados é tediosa e laboriosa dado o volume de experimentos em batelada para definir os parâmetros do modelo semiempírico. Visando contornar esses problemas, busca-se uma modelagem empírica mais rápida e simples para a separação desejada. Nesse contexto, ainda não se sabe se seria possível projetar uma separação Sm/Nd por meio de um modelo empírico que gerasse um refinado isento de Sm. A resposta para essa pergunta pretende contribuir para o estabelecimento de uma tecnologia nacional de obtenção dos elementos constituintes dos ímãs permanentes.

2. Objetivo geral

Desenvolver um modelo matemático capaz de prever a extração do Sm e a recuperação do Nd a partir de um concentrado de hidróxidos de terras-raras leves.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais e preparo do licor

A fonte de ETR usada foi um concentrado de hidróxidos de terras-raras leves fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O sistema extratante escolhido foi o ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA, 95% de pureza) e a *n*-isoparafina para a diluição do extratante. Selecionou-se o ácido clorídrico (37% v/v) para a abertura (solubilização) dos ETR. Inicialmente, o elemento Cério (Ce) foi separado pela lixiviação

seletiva do sólido em meio clorídrico até pH 2,80 (ZWIRMAN; VERA; MOUTINHO, 2015). O lixiviado, que continha 0,82 g/L de Sm₂O₃ e 12,8 g/L de Nd₂O₃, foi alimentado ao circuito de extração por solventes após o ajuste do pH para 2,0.

3.2. Ensaios em batelada – isoterma de extração

Com o objetivo de descrever matematicamente o equilíbrio de fases do metal, conduziu-se um ensaio de extração em batelada. Empregou-se o D2EHPA 2% (DE FREITAS; VERA, 2021), que foi contactado com o licor na proporção volumétrica de 1:8 a 8:1 por 30 min a 300 rpm em mesa agitadora. Na sequência, colocou-se a mistura em repouso por 30 min para separação de fases e coletou-se o refinado para quantificação; já a concentração na fase orgânica foi obtida por balanço de massa. Assim, descreveu-se o equilíbrio de fases do sistema em estudo por meio de três modelos (Tabela 1), cujos parâmetros (D , α , β) foram ajustados aos dados experimentais por meio do método dos mínimos quadrados. Essas equações em conjunto com o balanço de massa foram usadas para projetar um sistema de separação de ETR em regime contínuo.

Tabela 1. Modelos propostos para descrever o equilíbrio de fases.

Nome	Equação
D constante	$\bar{C} = D \cdot C_{aq}$
Isoterma linear	$\bar{C} = \alpha \cdot C_{aq} + \beta$
Lei de potências	$\bar{C} = \alpha \cdot C_{aq}^\beta$

3.3. Modelagem e simulação da separação Sm/Nd

Para dimensionar uma planta de extração, realizou-se uma simulação do processo de separação. Para tanto, criou-se um simulador escrito em linguagem *open-source* (*Python*) para a resolução das equações de balanço de massa e equilíbrio em conjunto com a especificação da separação. Nesse caso, almejou-se, pelo menos, 99% de extração de Sm e 80% de recuperação de Nd no refinado, uma vez que o objetivo era produzir um refinado rico em ETR leves. Inicialmente, o projeto da planta foi realizado com os dados de batelada e usando o modelo “D constante” para ambos os elementos; após a condução do primeiro ensaio em regime contínuo, selecionou-se o modelo que apresentava menor desvio entre a extração prevista e a observada. Na sequência, um novo projeto foi feito baseado na isoterma obtida na planta para a configuração final.

Para o projeto da planta de extração, selecionou-se uma ampla faixa de valores de razão A/O e número de estágios e realizou-se uma combinação entre esses valores. Dentre os resultados da simulação, escolheu-se uma configuração (razão A/O e número de estágios) que atingisse as especificações impostas no projeto para a validação do modelo.

3.4. Validação do modelo: ensaios em regime contínuo

Visando validar a simulação, foi feito um experimento em regime contínuo, em contracorrente e em escala mini piloto. Inicialmente, monitorou-se o regime transiente por meio da quantificação em espectrofotometria no UV-Vis

e titulação complexométrica com EDTA até valores constantes. Ao final do ensaio, alíquotas de 30 mL da fase aquosa foram retiradas de cada estágio para análise e determinou-se a concentração na fase orgânica por balanço de massa. Além disso, calculou-se a extração acumulada (Y), o percentual de recuperação na fase aquosa (φ) e a composição das correntes efluentes (w) por meio das Equações (1), (2) e (3):

$$Y = \frac{[ETR] \cdot O}{[ETR]_{feed} \cdot F} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{[ETR]_{aq}}{[ETR]_{feed}} \quad (2)$$

$$w = \frac{[ETR]_{aq}}{\sum [ETR]_{aq}} \text{ ou } \frac{[ETR]}{\sum [ETR]} \quad (3)$$

onde $[ETR]$ é a concentração do ETR na fase orgânica; $[ETR]_{aq}$, a concentração do ETR na fase aquosa; $[ETR]_{feed}$, a concentração do ETR no licor e O, a vazão de extratante, em mL/min

4. Resultados e Discussão

Diversos processos industriais foram propostos para a obtenção dos ETR a partir de fontes primárias. Embora cada fluxograma detenha peculiaridades, há uma tendência geral de explorar a diferença de extratibilidade entre certos adjacentes; por exemplo, o fator de separação do par Sm/Nd é aproximadamente 5,0 usando D2EHPA (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2015). Visando explorar essa diferença, pode-se propor um fluxograma de separação para obter grupos de ETR e, em seguida, separar os adjacentes. Considerando a fonte de ETR usada nesse trabalho, o objetivo foi separar os ETR leves dos demais, produzindo, então, um refinado isento de Sm e ETR mais pesados que o Sm.

4.1. Ensaio em batelada – isoterma de extração

Foi observado que o coeficiente de distribuição do Sm é maior do que o do Nd (Tabela 2), o que indicou a preferência do primeiro elemento em ser extraído pelo D2EHPA. De uma forma geral, quando a razão A/O foi baixa (pontos mais próximos da origem), a tendência foi aumentar a extração e diminuir a recuperação de ETR no refinado; contudo, devido ao volume de orgânico os complexos de ETR foram diluídos (Figura 1). No sentido contrário, a tendência foi diminuir a extração e aumentar a recuperação de ETR na fase aquosa (Figura 1). Então, ficou evidente que o projeto de um sistema de extração por solventes deve ponderar esse balanço para obter um produto com a pureza necessária (critério técnico) e com a maior recuperação (critério econômico).

Tabela 2. Equações das isotermas obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

Modelo	Sm	Nd
D constante	$\bar{C} = 0,56 \cdot C_{aq}$	$\bar{C} = 0,03 \cdot C_{aq}$
Isoterma linear	$\bar{C} = 0,80 \cdot C_{aq} - 0,11$	$\bar{C} = 0,04 \cdot C_{aq} - 0,14$
Lei de Potências	$\bar{C} = 0,86 \cdot C_{aq}^{1,58}$	$\bar{C} = 0,01 \cdot C_{aq}^{1,50}$

4.2. Modelagem e simulação da separação Sm/Nd

Dimensionou-se uma planta de extração contendo 12 estágios e razão A/O 0,4 para obter um refinado isento de Sm e com máxima recuperação de Nd. Em relação aos resultados da simulação, gerou-se um cenário com 429 possíveis configurações de separação. Quando se impôs as especificações de projeto da planta, esse número caiu para 28, i.e., apenas 28 configurações satisfizeram os requisitos do projeto. Então, listou-se os arranjos em ordem decrescente de recuperação do Nd no aquoso e, assim, selecionou-se a planta contendo 12 estágios de extração com razão A/O 0,4. No processo Molycorp (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2015), separa-se Sm/Nd em 5 estágios com D2EHPA 10%; um outro estudo constatou que a separação poderia ocorrer em 8 estágios de extração com D2EHPA 15% (PRESTON et al., 1996). De fato, o sistema extratante do presente estudo foi mais diluído do que os demais, o que justificaria a utilização de um maior número de estágios.

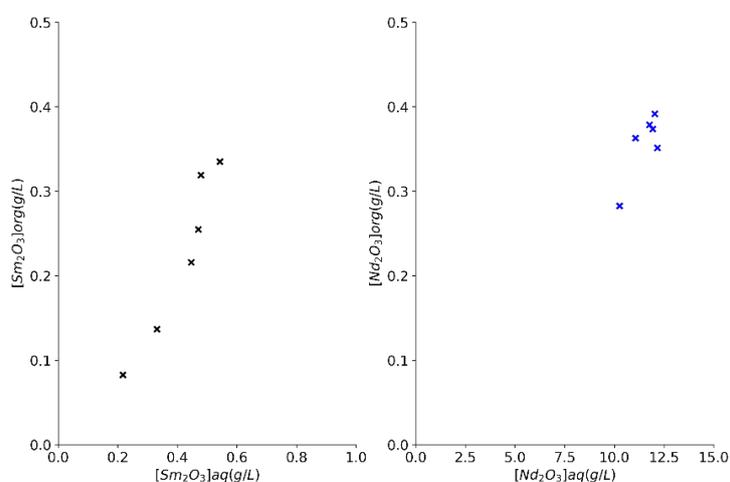


Figura 1. Isotherma de extração em batelada do Sm (esquerda) e Nd (direita) com o sistema extratante D2EHPA 2%.

4.3. Validação do modelo: ensaios em regime contínuo

Quando se comparou a extração predita com a observada, o modelo “D constante” foi o único que simulou a extração experimental do elemento mais extratável (Sm, Figura 2). Entretanto, todos os modelos subestimaram a extração do elemento menos extratável (Nd, Figura 2). É sabido que o processo contínuo opera fora das condições de equilíbrio (AZEVEDO; ALVES, 2013) devido a ineficiências intrínsecas do processamento ininterrupto, gerando o estado de pseudo-equilíbrio. Além disso, sabe-se que quando há um perfil de extração parecido entre dois componentes, o componente mais leve é previsível apenas se for conhecido o pseudo-equilíbrio em regime contínuo (KISLIK, 2012). Sob a luz dessas ideias, reproduziu-se a isoterma de pseudo-equilíbrio do regime contínuo; para tanto, novos coeficientes foram estimados a partir do ensaio em planta mini piloto e propôs-se uma nova configuração de 7 estágios e razão A/O 0,3.

Os dados experimentais da nova configuração validaram a previsão do modelo uma vez que se observou 99,0% de extração do Sm e 78% de recuperação do Nd no aquoso (Tabela 3). Além disso, constatou-se que o modelo da isoterma linear foi capaz de reproduzir o comportamento do Nd em regime contínuo. Dessa forma, as

evidências coletadas apontam para a direção de que uma planta de extração poderia ser dimensionada considerando o modelo "D constante" para o elemento mais extratável e o modelo da "isoterma linear" para o elemento menos extratável. Para obter os coeficientes, seriam necessários um ensaio em batelada para uma estimativa inicial desses valores e um ensaio em regime contínuo para o refinamento. Dessa forma, as ineficiências do processo contínuo (estado de não-equilíbrio) seriam contabilizadas no modelo de cada elemento.

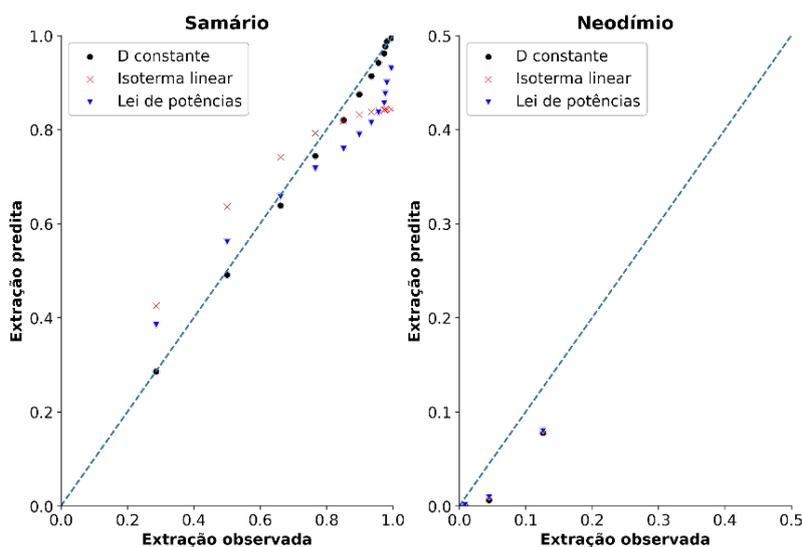


Figura 2. Comparação entre a extração observada e a predita para o Sm (esquerda) e Nd (direita) em regime contínuo.

Por fim, esse estudo mostrou a modelagem, simulação e validação de uma separação de terras-raras para gerar um refinado rico em ETR leves. A configuração final para essa separação contemplaria 7 estágios e razão A/O 0,3 a partir de uma alimentação contendo 0,82 g/L de Sm₂O₃ e 12,8 g/L de Nd₂O₃ e o sistema extratante seria o D2EHPA 2%. Nessas condições, foi possível obter um refinado isento de Sm. Futuras investigações podem avaliar a lavagem do orgânico para aumentar a recuperação de Nd no refinado.

Tabela 3. Comparação entre o previsto pela simulação (isoterma de pseudo-equilíbrio) e a observação experimental da planta de extração usando D2EHPA 2%. Valores em negrito destacam as especificações de projeto e valores observados.

Grandeza	Sm + pesados		Nd + Pr + La	
	Previsto	Observado	Previsto	Observado
Pureza no refinado	0,05%	0,02%	99,9%	99,9%
Pureza no extrato	24,60%	20,9%	75,4%	79,1%
Recuperação no refinado	0,56%	1,0%	80,0%	78,0%
Recuperação no extrato	99,44%	99,0%	20,0%	22,0%

5. Conclusões

Esse trabalho mostrou que foi possível projetar um sistema de separação de ETRs usando a modelagem empírica. A partir do simulador desenvolvido, dimensionou-se uma planta de extração com 7 estágios e razão A/O 0,30; nessas condições, esperou-se 99,4% de extração de Sm e 80% de recuperação do Nd no refinado.

A partir de um licor contendo 0,82 g/L de Sm_2O_3 e 12,8 g/L de Nd_2O_3 extraiu-se 99,0% de Sm e recuperou-se 78% de Nd no refinado, validando a simulação realizada do corte Sm/Nd. Espera-se que este trabalho possa contribuir para o desenvolvimento de uma planta de extração para a obtenção de um refinado rico em ETRs leves visando a produção de ímãs permanentes.

6. Agradecimentos

Os autores são gratos à ajuda dos diversos colaboradores que participaram do desenvolvimento desse trabalho, nomeadamente: os técnicos do SEMEX/CETEM Alberto Batista, Ana Lúcia Cariello, Isaías Viana Junior; os técnicos PCI: Davi de Carvalho e Letícia Alaburda. Agradecemos a CBMM por fornecer o concentrado de hidróxidos e ao CNPq pela bolsa concedida. O primeiro autor desse trabalho agradece especialmente ao seu supervisor Ysrael pela orientação e por todas as oportunidades oferecidas.

7. Referências Bibliográficas

AZEVEDO, E.G.; ALVES, A.M. **Engenharia de Processos de Separação**. 2. ed. Lisboa: IST Press, 2013. p. 820

DE FREITAS, R.M.; VERA, Y.M. Avanço no desenvolvimento de tecnologias de separação dos óxidos de terras raras utilizados na fabricação de ímãs permanentes. **X Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM**, p. 7, 2021.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. 2. ed. Boca Ration: CRC Press, 2015. p. 809

KISLIK, V.S. **Solvent extraction: classical and novel approaches**. 1st ed ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2012.

LYON, K.L.; UTGIKAR, V.P.; GREENHALGH, M.R. Dynamic modeling for the separation of rare earth elements using solvent extraction: Predicting separation performance using laboratory equilibrium data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 4, p. 1048-1056, fev. 2017.

NASCIMENTO, J.M.B. **Um algoritmo para minimização de custos da separação de elementos de terras raras por extração com solventes**. Em: XXIX JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral: CETEM/MCTI, 2021.

PRESTON, J.S. et al. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide. **Hydrometallurgy**, v. 42, n. 2, p. 131-149, set. 1996.

VERA, Y.M. **Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos Organofosforados**. Rio de Janeiro: MCTI, 2015. p. 55

ZWIRMAN, J.B.C.; VERA, Y.M.; MOUTINHO, T.M. **Estudo da separação de Cério através da lixiviação seletiva de hidróxido de terras raras**. XXIII Jornada de Iniciação Científica. **Anais...**2015.