

PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS DE FRACIONAMENTO DE TERRAS RARAS

Dolores Ribeiro RICCI⁽¹⁾, Sandra Maria CUNHA⁽²⁾, Márcia Regina Pinheiro PEREIRA⁽³⁾, Solange da SILVA⁽⁴⁾, Valter USSUI⁽⁵⁾, Angela Regina Mattos de CASTRO⁽⁶⁾, Júlia Satie Morita NOBRE⁽⁷⁾, José Octavio Armani PASCHOAL⁽⁸⁾.

RESUMO

Os elementos lantanídeos representam, na atualidade, uma importante classe de insumos para obtenção de materiais de alta tecnologia.

Este trabalho descreve aspectos relevantes do processo de separação de terras raras, associando as técnicas de extração com solventes e precipitação fracionada.

Variando-se os diversos parâmetros de processo, foram estabelecidas, em escala de laboratório, condições de obtenção de concentrados de lantânio, neodímio-praseodímio, samário-gadolínio e ítrio, a partir do fracionamento de carbonato de didímio.

Este estudo constitui uma etapa intermediária do programa de obtenção de óxidos de terras raras de alta pureza em desenvolvimento no IPEN.

ABSTRACT

The lanthanide elements represent an important class of raw materials in the production of high technology compounds.

This paper describes some of the aspects of rare earths separation process, based on the techniques of solvent extraction and fractional precipitation.

By controlling various experimental parameters in a laboratory scale, conditions for the obtention of the lanthanum, neodimium-praseodimium, samarium-gadolinium and yttrium concentrates from the fractionation of didymium carbonate were established.

The present study is an intermediate step in IPEN's program of preparation of high purity rare earth oxides.

- (1) Engenheira Química - IPEN-CNEN/SP
- (2) (3) (5) Bacharéis em Química - IPEN-CNEN/SP
- (4) Técnica em Cerâmica - IPEN-CNEN/SP
- (6) Química Industrial - COPESP
- (7) Bacharel em Química, MSc. - IPEN-CNEN/SP
- (8) Engenheiro de Materiais, PhD - Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear - IPEN-CNEN/SP.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade do desenvolvimento de processos de fracionamento e purificação de terras raras tem sido observada nos últimos anos, devido ao crescente número de aplicações desses elementos na moderna tecnologia. Particularmente no Brasil, este avanço é fundamental dada à disponibilidade de reservas de terras raras no país. [1-4].

O IPEN, em seu programa global de terras raras, visa a obtenção de óxidos purificados desses elementos, assim como o desenvolvimento de novos materiais que utilizam esta matéria-prima em sua composição. Neste sentido, os óxidos produzidos em escala de laboratório têm sido utilizados nas pesquisas de ímãs permanentes, cerâmicas avançadas, lasers, supercondutores e materiais absorvedores de nêutrons.

De uma maneira geral, a rota adotada no IPEN para o estudo de separação das terras raras, consiste na combinação das técnicas de extração com solventes, precipitação fracionada e troca iônica. Conforme ilustrado no diagrama de blocos da figura 1, a linha de ação prevê a obtenção de concentrados enriquecidos em determinados elementos através de etapas sucessivas de extração com solventes e precipitação fracionada. A técnica de troca iônica é utilizada na etapa final de obtenção de óxidos de alta pureza.

Neste trabalho foram definidas as condições de processo das etapas de "Extração 1", "Extração 2" e precipitação fracionada, visando-se a obtenção de concentrados de lantânio, neodímio-praseodímio e samário-gadolínio, a partir do carbonato de didímio. Cabe ressaltar que o agente extrator utilizado foi o ácido di(2 etilhexil) fosfônico, conhecido comercialmente como PC88A, embora também estejam sendo conduzidos em nossos laboratórios, estudos com o ácido (2 etilhexil) fosfórico (D2EHPA) [5].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

Utilizou-se como matéria-prima o carbonato de didímio produzido pela NUCLEMON. Este material foi dissolvido em ácido clorídico

drico, de forma a se obter uma solução de cloretos de terras raras (CTR) cujo pH e concentração de óxidos totais (R_2O_3) foram ajustados nas condições dos testes.

O agente extrator empregado foi o ácido di(2 etilhexil) fosfônico produzido pela DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY Co. e diluído em isododecano. Nas etapas de reextração seletiva (lavagem) e reextração total foram utilizadas soluções de ácido clorídrico.

Os estudos de precipitação fracionada foram realizados com gás amônia produzido pelo arraste de ar comprimido em soluções de hidróxido de amônio de diferentes concentrações.

2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os estudos de extração foram realizados inicialmente em batelada, de forma a se estabelecer parâmetros de processo para realização das operações contínuas em misturadores-decantadores de laboratório. Nesta fase foi verificada a influência do pH da fase aquosa de alimentação na eficiência de extração e a influência da concentração da solução de ácido clorídrico no rendimento da reextração. As condições adotadas foram as seguintes:-

- EXTRAÇÃO -

$pH_{FA} = -0,5$ a $1,5$; $[PC88A] = 1$ M; $(FO/FA)_V = 4$; $[R_2O_3] = 50$ g/l;
tempo de contactação = 10 minutos.

- REEXTRAÇÃO -

$[HCl] = 0,5$ a 7 N; $(FO/FA)_V = 1$;

Solução da partida:- extrato orgânico obtido em um dos testes de extração em batelada.

tempo de contactação = 10 minutos.

É conveniente ressaltar que os valores negativos de pH foram considerados somente como parâmetros indicativos para comparação da acidez das soluções aquosas de alimentação.

Tendo como base os resultados dos testes descontínuos, foram realizadas as operações contínuas, utilizando-se um sistema de misturadores-decantadores de vidro composto de 12 estágios, sendo 4

de extração, 4 de lavagem e 4 de reextração. As células deste sistema são cilíndricas com câmara de mistura de 13ml e decantadores de 70ml.

Na etapa de "Extração 1" foram operados por aproximadamente 80 horas, cada um dos 4 fluxogramas cujas condições de processo são descritas na tabela I. Após a definição do fluxograma mais adequado para separação das terras raras leves e médias das pesadas, deu-se continuidade ao estudo na etapa de "Extração 2". Utilizou-se como matéria-prima um dos refinados enriquecidos em terras raras leves e médias recolhidos na etapa de "Extração 1". As condições desta operação também estão apresentadas na tabela 1.

Os estudos de separação de lantânio por precipitação fracionada, foram realizados à temperatura ambiente, borbulhando-se amônia na solução de cloretos de terras raras (CTR), sob agitação. A suspensão assim obtida, foi filtrada à vácuo, lavada com solução de mesmo pH final da precipitação e posteriormente dissolvida em ácido clorídrico. Fixando-se a vazão de ar comprimido em $0,4\text{m}^3/\text{h}$ e concentração de óxidos totais em $50\text{g}/\text{l}$, foram estudadas as seguintes variáveis:-

- . ph final de precipitação de 6,80 a 7,80 e
- . concentração da solução de hidróxido de amônio no intervalo de 1 a 4 M.

As condições de precipitação otimizadas foram então adotadas para separação do lantânio no concentrado de leves obtido na etapa de "Extração 2".

2.3. CONTROLE ANALÍTICO

As técnicas utilizadas para controle do processo foram basicamente duas:- gravimetria (via precipitação com oxalato) para determinação do teor de óxidos totais de terras raras da solução de partida e espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP) para análise das terras raras nas fases aquosas.

As amostragens das operações contínuas foram realizadas nos produtos recolhidos, os quais receberam as seguintes denominações:- refinado de extração (RE), refinado de lavagem (RL) e refina do de reextração (RR). O filtrado da etapa de precipitação assim co

mo o precipitado foram denominados F e P respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. "EXTRAÇÃO 1" E "EXTRAÇÃO 2"

As curvas de porcentagem de extração em função do pH da fase aquosa de alimentação (figura 2) mostram que, para a etapa de "Extração 1", o pH = -0,2 é o mais adequado, uma vez que as terras raras pesadas são extraídas com um mínimo de arraste de terras leves e médias (lantânio, neodímio, praseodímio/samário, gadolínio). Por outro lado, para a etapa de "Extração 2" os valores de pH devem ser próximos a 1,5, condição em que a separação das terras raras leves (lantânio, neodímio, praseodímio) das médias (samário, gadolínio) é mais efetiva.

A reextração dos elementos de terras raras pode ser realizada seletivamente como indica a figura 3. Em valores de concentração de ácido clorídrico entre 0,5 e 1,0 N pode-se reextrair as terras leves e médias, enquanto que o ítrio só é totalmente reextraído em concentrações superiores a 4 N.

Considerando-se essas observações, foram definidas algumas condições de operação em contínuo, apresentadas na tabela I. É importante mencionar que as relações de fases e as vazões adotadas foram limitadas pelo tipo de equipamento utilizado.

As tabelas II e III apresentam os dados de equilíbrio para os vários fluxogramas testados na etapa de "Extração 1".

A análise dos fluxogramas 1 e 2 demonstra que o reciclo do refinado de lavagem (RL) é fundamental para aumentar o rendimento de extração do ítrio, possibilitando uma recuperação de 95% desse elemento no refinado de reextração (RR).

Os dados de equilíbrio do fluxograma 3 mostram que com o aumento da concentração de terras raras, o rendimento de extração de ítrio eleva-se para 99%, embora haja um maior arraste de gadolínio. No fluxograma 4, a diminuição de teor de gadolínio no concentrado de pesadas foi obtida com o aumento da concentração da solução de lavagem para 1 N.

Uma análise geral dos 4 fluxogramas propostos mostra que para preparação dos concentrados de leves e médias, o fluxograma mais adequado é o número 4, devido principalmente a dois fatores:-

- (a) obtêm-se uma fração de terras raras (leves e médias) mais concentrada (~42g TR/l);
- (b) a porcentagem de extração de gadolínio é baixa.

Este fluxograma também é o mais indicado sob o ponto de vista de aproveitamento do concentrado de pesadas, apresentando uma concentração total de terras raras mais elevada (~5g TR/l), embora o teor de ítrio (64%) seja relativamente menor que o da solução RR (72%) do fluxograma 2. Neste caso, o fluxograma 3 não é recomendado devido ao arraste significativo de gadolínio para este concentrado.

Tendo em vista as observações acima mencionadas, utilizou-se o refinado da extração obtido no fluxograma 4 da "Extração 1" (RE 1) como solução de partida para a etapa de "Extração 2". As frações obtidas na operação geraram, após homogeneização e ajuste de pH, uma solução cuja composição é apresentada na primeira coluna da tabela IV. Os resultados obtidos mostraram uma boa separação das terras leves e médias, visto que o lantânio, praseodímio e neodímio permaneceram na solução RE 2, enquanto que o samário e gadolínio foram extraídos (tabela IV).

3.2. PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

No estudo de precipitação fracionada demonstrou-se a viabilidade de separação do lantânio das demais terras raras presentes no carbonato de didímio. Uma das curvas apresentadas na figura 4 mostra a influência do pH no rendimento de precipitação do lantânio, que variou de 0 a 20% no intervalo estudado. Para as demais terras raras constatou-se um aumento considerável do rendimento na faixa de pH entre 6,8 e 7,3. Analisando-se esses resultados, adotou-se o valor 7,5 para o pH final de precipitação. Quanto à concentração da solução de hidróxido de amônio, verificou-se que este parâmetro não tem influência significativa no rendimento de precipitação (figura 5), podendo entretanto, tornar a operação demasiadamente lenta, dificultando a nucleação das partículas. Assim sendo, optou-se pela concentração de 3 M para realização dos testes posteriores.

As condições definidas para separação do lantânio presente no carbonato de didímio, quando adotadas para tratamento do concentrado de leves obtido na etapa de "Extração 2", possibilitaram a recuperação no precipitado, de cerca de 85% do neodímio e praseodímio presentes na solução. Obteve-se, como apresentado na tabela V, dois concentrados:- o primeiro contendo 90% de lantânio, e o segundo com 55,4% de neodímio e 17,6% de praseodímio respectivamente. A análise desses dados indica ainda, que o teor de lantânio (25%) pode ser reduzido procedendo-se a operação de precipitação em vários estágios sucessivos.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a viabilidade de fracionamento do carbonato de didímio pela associação das técnicas de precipitação fracionada e extração com solventes, possibilitando a obtenção dos seguintes concentrados:- lantânio (90%), samário (55%)/gadolínio (29%), neodímio (55%)/praseodímio (18%), e ítrio (53%).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP - pelo apoio financeiro e ao laboratório de Espectrometria de Plasma da Divisão de Caracterização de Materiais do IPEN pela execução das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KILBOURN, B.T. The role of the lanthanides and yttrium in advanced engineering and high-technology ceramics. *J. Less - Common Met.*, 111 : 1-8, 1985.
- [2] FALCONNET, P. The economics of rare earths. *J. Less - Common Met.*, 111 : 9-15, 1985.
- [3] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Anuário mineral brasileiro*. Brasília, 1986.

- [4] HEDRICK, J.B. Rare-earth minerals and metals. In: U.S. BUREAU OF MINES, *Minerals yearbook*. Washington, U.S. Government, 1986. p. 771-82.
- [5] RICCI, D.R.; CUNHA, S.M.; PEREIRA, M.R.P.; SILVA, S.; USSUI, V.; CASTRO, A.R.M.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Estudos de fracionamento do carbonato de didímio por extração líquido-líquido. In: ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Química dos lantanídeos e actinídeos: proceedings of a symposium on... held in São Paulo, 12-13 October 1989*. São Paulo, 1989. (em fase de publicação).

TABELA I

PARÂMETROS DE PROCESSO DAS OPERAÇÕES CONTÍNUAS DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS POR EXTRAÇÃO COM ÁCIDO DI(2ETILHEXIL) FOSFÔNICO

PARÂMETROS DE PROCESSO		EXTRAÇÃO 1				EXTRAÇÃO 2*
		FLUXOGRAMA 1	FLUXOGRAMA 2*	FLUXOGRAMA 3*	FLUXOGRAMA 4*	
EXTRAÇÃO	solução de alimentação	CTR	CTR	CTR	CTR	RE (extração 1)
	pH_{FA}	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	1,4
	$[R_2O_3]$ (g/l)	50	50	100	100	50
	\varnothing_{FA} (ml/min)	1	1	1	1	1
	$[PC88A]$ (M)	1	1	1	1	1
	\varnothing_{FO} (ml/min)	4	4	4	4	4
	nº estágios	4	4	4	4	4
LAVAGEM	$[HCl]$ (N)	0,5	0,5	0,5	1	0,4
	\varnothing_{FA} (ml/min)	2	1	1	1	1
	\varnothing_{FO} (ml/min)	4	4	4	4	4
	nº estágios	4	4	4	4	4
REEEXTRAÇÃO	$[HCl]$ (N)	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
	\varnothing_{FA} (ml/min)	1	1	1	1	1
	\varnothing_{FO} (ml/min)	4	4	4	4	4
	nº estágios	4	4	4	4	4

* As fases aquosas de lavagem (RL) foram recicladas para o 1º estágio de extração.

TABELA II

DADOS DE EQUILÍBRIO DAS OPERAÇÕES CONTÍNUAS DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS EM GRUPOS DE LEVES/MÉDIAS E PESADAS A PARTIR DO CLORETO DE DIDÍMIO (extração 1)

ELEMENTO	FLUXOGRAMA 1			FLUXOGRAMA 2		FLUXOGRAMA 3		FLUXOGRAMA 4	
	EXTRAÇÃO (%)	LAVAGEM (%)	REEXTRAÇÃO (%)	EXTRAÇÃO (%)	REEXTRAÇÃO (%)	EXTRAÇÃO (%)	REEXTRAÇÃO (%)	EXTRAÇÃO (%)	REEXTRAÇÃO (%)
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	5	100	-	-	-	28	100	0,2	100
Y	77	6	100	95	99	99	100	99	100

TABELA III

COMPOSIÇÃO DOS CONCENTRADOS GERADOS NAS OPERAÇÕES CONTÍNUAS DE SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS
EM GRUPOS DE LEVES/MÉDIAS E PESADAS A PARTIR DO CLORETO DE DIDÍMIO (extração 1)

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (%)									
	CONCENTRADO INICIAL (DIDÍMIO)	FLUXOGRAMA 1			FLUXOGRAMA 2		FLUXOGRAMA 3		FLUXOGRAMA 4	
		RE	RL	RR	RE	RR	RE	RR	RE	RR
La	42,9	43,5	-	-	44,0	-	43,2	-	41,9	-
Pr	10,8	11,3	-	-	11,4	-	11,8	-	11,9	-
Nd	33,1	34,7	-	-	35,1	-	36,1	-	36,7	-
Sm	5,3	5,5	-	-	5,6	-	5,7	-	5,7	-
Gd	3,0	2,9	39,4	-	2,8	-	2,3	19,7	2,8	3,2
Y	2,7	0,6	29,5	79,6	0,1	71,6	0,1	53,3	0,1	63,7
Outras TR médias e pesadas	2,2	1,5	31,1	20,4	1,0	28,4	0,8	27,0	0,9	33,1

TABELA IV

DADOS DE EQUILÍBRIO DAS OPERAÇÕES CONTÍNUAS DE SEPARAÇÃO
DAS TERRAS RARAS LEVES E MÉDIAS (extração 2)

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (%)			%	%
	RE 1	RE 2	RR 2		
La	43,4	50,0	-	-	-
Pr	11,6	12,4	-	-	-
Nd	34,9	36,2	9,9	1,8	100,0
Sm	5,6	0,5	54,8	91,0	99,7
Gd	3,2	0,2	29,3	93,6	90,0
Y	0,1	0,1	0,2	48,0	78,0
Outras TR medias e pesadas	1,2	0,6	5,8	-	-

TABELA V

COMPOSIÇÃO DOS CONCENTRADOS GERADOS NAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO 1 E 2 E PRECIPITAÇÃO FRAZIONADA

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO DOS CONCENTRADOS (%)						
	CONCENTRADO INICIAL	EXTRAÇÃO 1		EXTRAÇÃO 2		PRECIPITAÇÃO 1	
		RE 1	RR 1	RE 2	RR 2	Pl	F1
La	42,9	43,2	-	50,0	-	25,0	89,7
Pr	10,8	11,8	-	12,4	-	17,6	7,5
Nd	33,1	36,1	-	36,2	9,9	55,4	2,8
Sm	5,3	5,7	-	0,5	54,8	0,9	-
Gd	3,0	2,3	19,7	0,2	29,3	0,2	-
Y	2,7	0,1	53,3	0,1	0,2	-	-
Outras TR	2,2	0,8	27,0	0,6	5,8	0,9	-

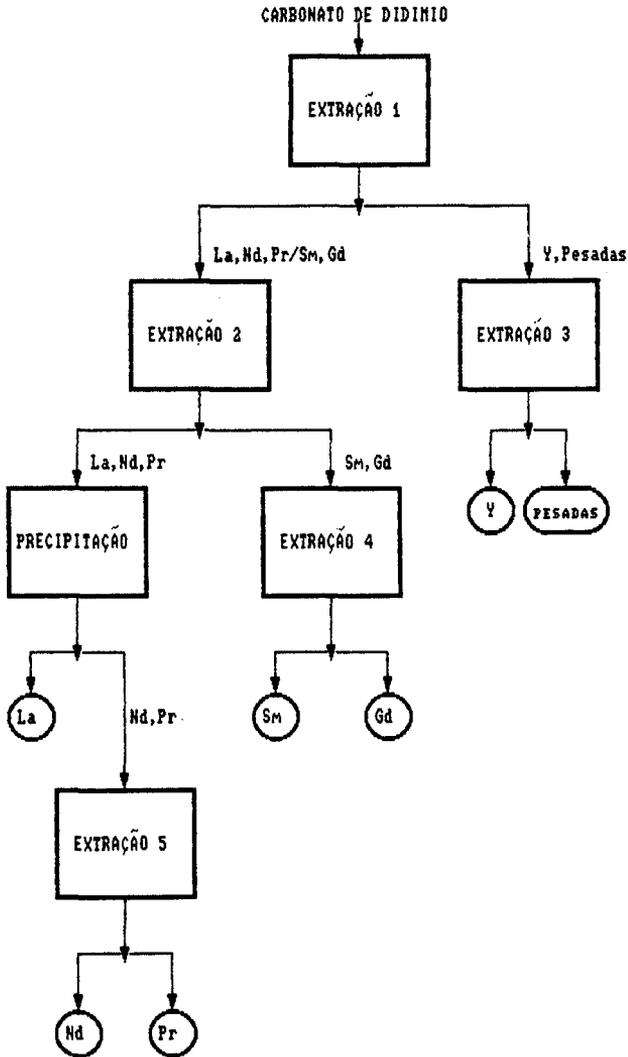


FIGURA 1 - Diagrama de blocos da rota adotada para obtenção de óxidos puros de terras raras, utilizando-se as técnicas de extração com solventes e precipitação fracionada.

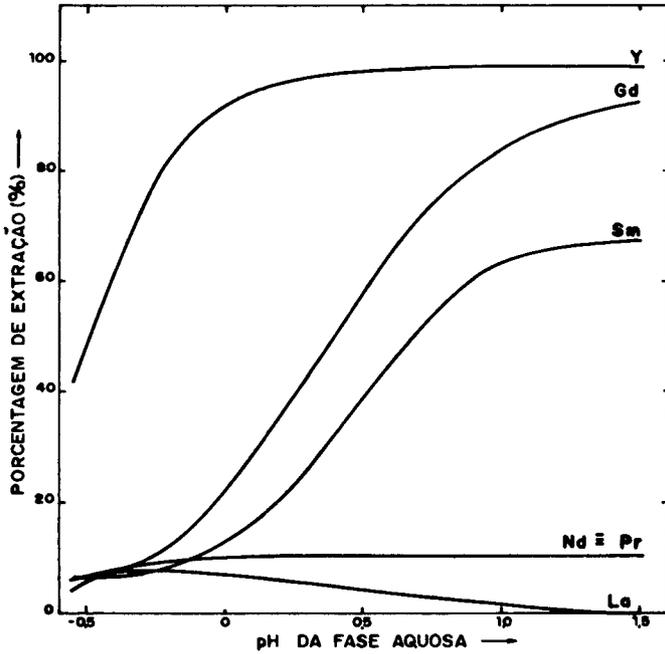


FIGURA 2 - Curvas de porcentagem de extração em função do pH da fase aquosa de alimentação.

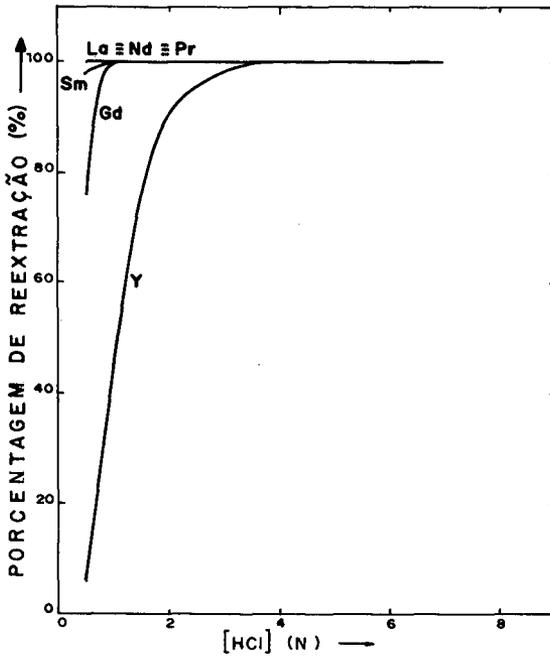


FIGURA 3 - Curvas de porcentagem de reextração em função da concentração da solução de ácido clorídrico.

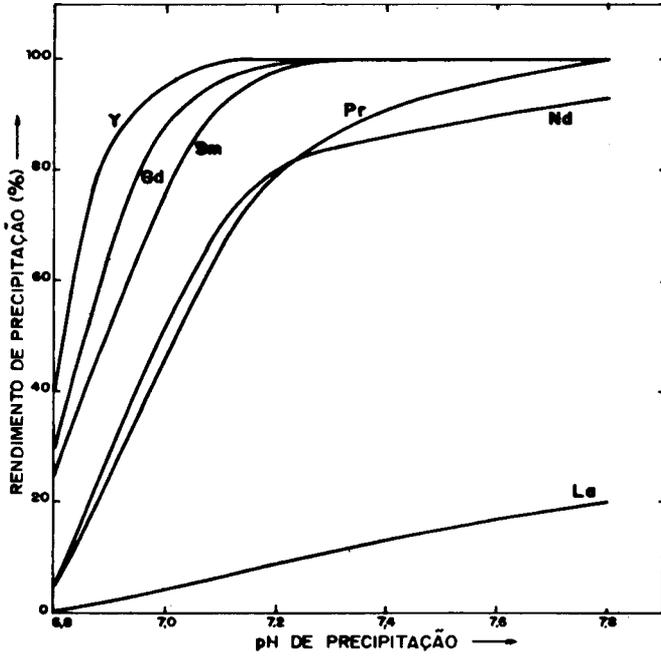


FIGURA 4 - Curvas de rendimento de precipitação em função do pH final da precipitação.

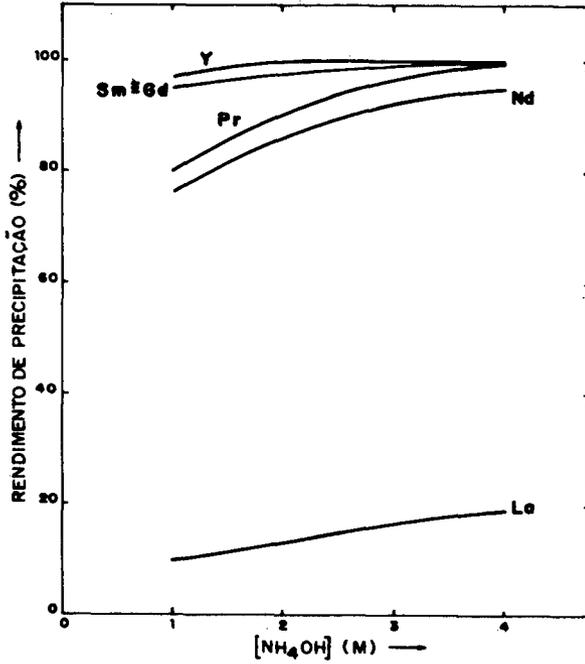


FIGURA 5 - Curvas de rendimento de precipitação em função da concentração da solução de hidróxido de amônio.