

V Seminário Brasileiro de Terras Raras

12 - 14 de abril de 2021

DSc. Ysrael Marrero Vera

Pesquisador

Centro de Tecnologia Mineral

Ações do CETEM em metalurgia extrativa dos Elementos Terras Raras



Subprograma Terras Raras

- **Desafio:**

Contribuir para a retomada da produção de elementos - terras raras de forma competitiva e sustentável.

- **Linhas Temáticas:**

Análise Química

Caracterização
Tecnológica

Processamento
Mineral

Metalurgia
Extrativa

Indicadores de
Eco eficiência

Modelagem
Molecular

Ecotoxicidade

Recuperação
de Fontes
Secundárias

Principais projetos relacionados com ETR com atividades no CETEM atualmente

Projeto INCT- PATRIA

- Elaborar um fluxograma do processamento do minério oriundo da Mina do Pitinga/AM, com objetivo de produzir soluções contendo terras raras pesadas e separar as frações ricas em samário e disprósio como subsídio à produção de ímãs.

Projeto REGINA (*Rare Earth Global Industry and New Application*)

- Desenvolver em parceria com instituições alemãs tecnologias para a separação e purificação de elementos terras-raras da mina de Araxá/MG (CBMM), e que são empregados para a fabricação de ímã à base de Didímio-ferro-boro.

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

- Cadeia produção do ímã e onde o CETEM atua:



- ✓ Caracterização tecnológica (caracterização mineralógica e análise química) de uma amostra ROM da mina de Pitinga e se observou baixo teor de minerais carregadores de ETR.
- ✓ Beneficiamento mineral.

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

- **Lixiviação de ETR presentes em minério oriundo de Araxá (CBMM)**

- ✓ **Objetivo**

Comparar diferentes rotas de Lixiviação na recuperação de terras raras contidos no minério de Araxá (CBMM), contendo monazita, um fosfato de terras raras leves.

- ✓ **Equipe Trabalho**

- MSc. Raphael Cruz Alves
- DSc. Flávio Lemos
- Estudante Eng. Química João Victor Silva (BIC-CETEM)
- DSc. Paulo Sérgio Moreira Soares (Bolsista do INCT – PATRIA)
- Equipe de Técnicos do SETEL/CETEM
- DSc. Marisa Nascimento (Pesquisadora do CETEM)

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

As seguintes rotas de lixiviação dos ETR presentes no minérios de Araxá (CBMM) foram realizadas:

(2,7% ETR; 57% Fe)

- Lixiviação alcalina sob pressão + lixiviação clorídrica

- Lixiviação ácida sob pressão (H_2SO_4)

- Baking ácido (H_2SO_4) + Lixiviação com água

• **Principal resultado**

A rota de conversão alcalina apresentou os melhores resultados de recuperação e seletividade para o lantânio (com um máximo de 77% em peso) e extração de ferro (abaixo de 5% em peso).

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

- **Separação e obtenção de Disprósio oriundo de xenotima por SX**

- ✓ **Objetivo**

Separação e obtenção de uma solução de disprósio com elevado grau de pureza (99%), oriundo de xenotímio, a partir da técnica de extração por solvente.

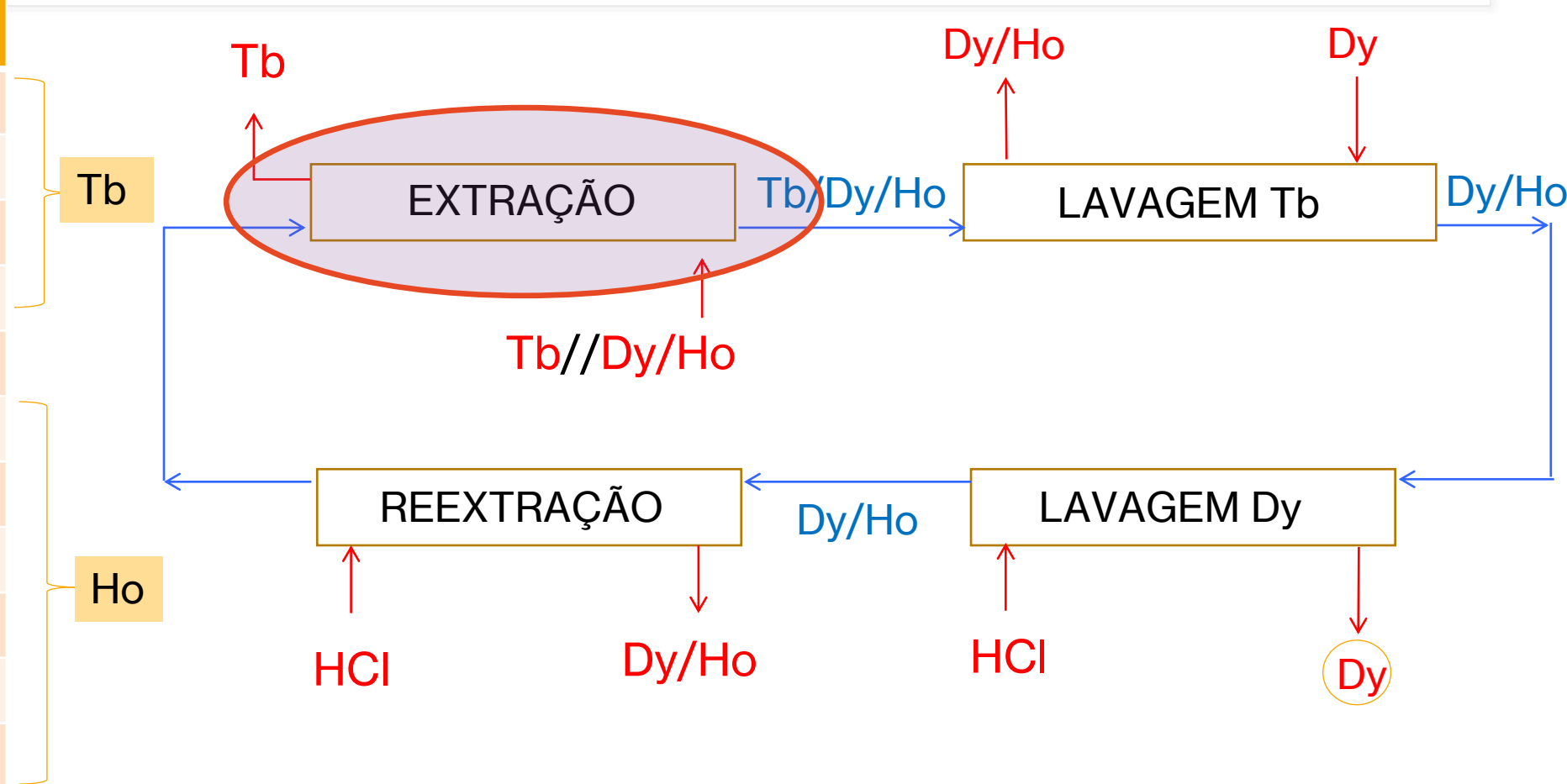
- ✓ **Equipe Trabalho**

- Eng. Química Izabel Nunes Ivancko (Mestranda e Bolsista do INCT – PATRIA)
- Profa. Lídia Yokoyama (EQ/UFRJ)
- Estudante de Engenharia Química UFRJ João Marcos Batista do Nascimento (BIT-CETEM)
- Equipe de Técnicos do SETEL/CETEM
- DSc. Ysrael Marrero Vera (Pesquisador do CETEM)

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Estratégia de Separação do Disprósio

Óxido de TR	Concentração (g/L)
Sm ₂ O ₃	0,49
Eu ₂ O ₃	3,9x10 ⁻⁴
Gd ₂ O ₃	0,63
Tb ₄ O ₇	0,29
Dy₂O₃	3,55
Ho ₂ O ₃	3,37
Y ₂ O ₃	12,06
Er ₂ O ₃	3,38
Tm ₂ O ₃	0,60
Yb ₂ O ₃	5,12
Lu ₂ O ₃	0,51
Total	30,0



Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Ensaio de extração em batelada

Extratante P507, 26% (v/v), em pH 1,0 e meio clorídrico, obtendo %Extração Dy 47% e Fator de separação Dy/Tb 5,0.



Isoterma de Extração do Dy

Para extrair 99% do Dy em um processo de extração contínuo são necessários 10 estágios e Razão A/O 0,5.

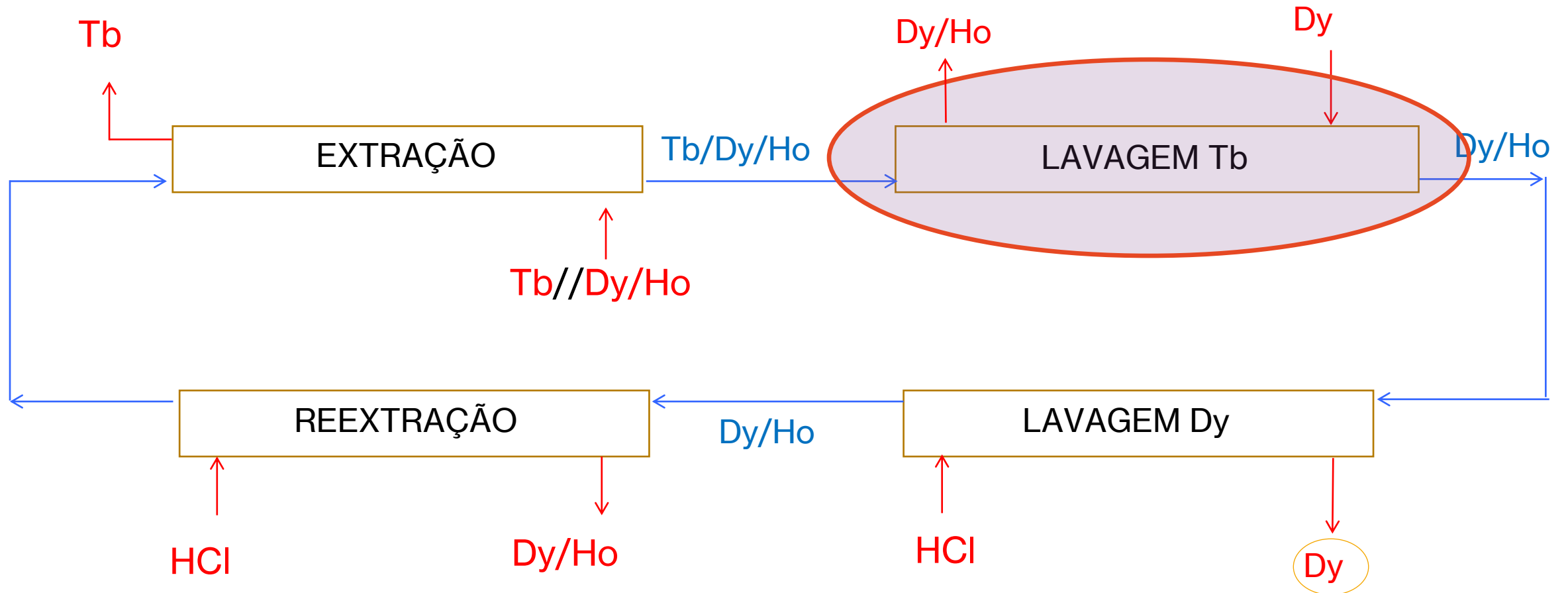


Extração em regime contínuo

Extraiu-se Ho 99%; Dy 99% e Tb 54%. Composição da fase orgânica carregada: Tb 1,2 g/L; Dy 1,4 g/L e Ho 12,3 g/L.

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Estratégia de Separação do Disprósio



Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

[Dy ₂ O ₃] g/L	pH	Lavagem Tb (%)	Lavagem Ho (%)	Extração Dy (%)	β Tb/Dy	[Tb]org (g/L)	[Ho]org (g/L)	[Dy]org (g/L)
1,04	0,65	71,8	23,3	9,4	4,7	0,25	9,57	1,42
1,04	1,00	25,7	5,1	78,1	3,4	0,65	11,83	2,08
1,04	1,35	2,27	0,4	97,9	2,6	0,57	8,28	2,27
1,56	0,65	77,1	24,9	21,4	5,0	0,20	9,37	1,63
1,56	1,00	28,2	5,4	83,6	3,3	0,63	11,80	2,69
1,56	1,35	4,2	0,7	97,1	2,9	0,84	12,38	2,69
2,08	0,65	93,8	30,5	15,8	13,6	0,05	8,67	1,63
2,08	1,00	1,5	0,2	99,3	3,7	0,87	12,44	3,22
2,08	1,35	7,9	1,3	95,8	3,4	0,81	12,30	3,15

➤ **Condições:**

- Dy = 1,04; 1,56; 2,08 g/L
- pH = 0,65; 1,0; 1,35

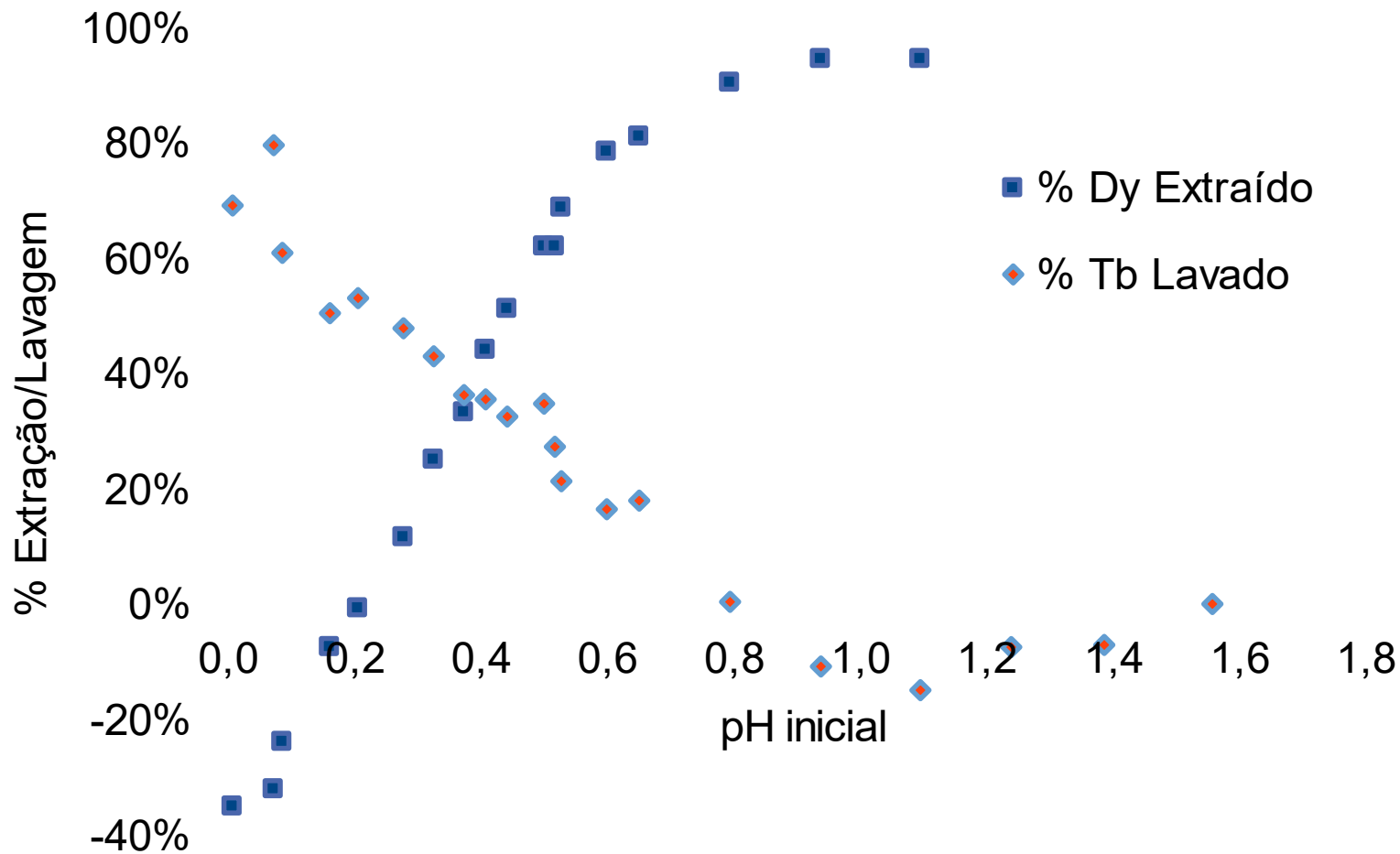
➤ **Meta:**

- Lavar ~ 50% Tb um contato

➤ **Resultados:**

- Solução de lavagem Dy 1,56 g/L
- pH a definir

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM



➤ **Condições:**

- Solução de lavagem $Dy_2O_3 = 1.56 \text{ g/L}$
- $pH = 0 - 1,55$

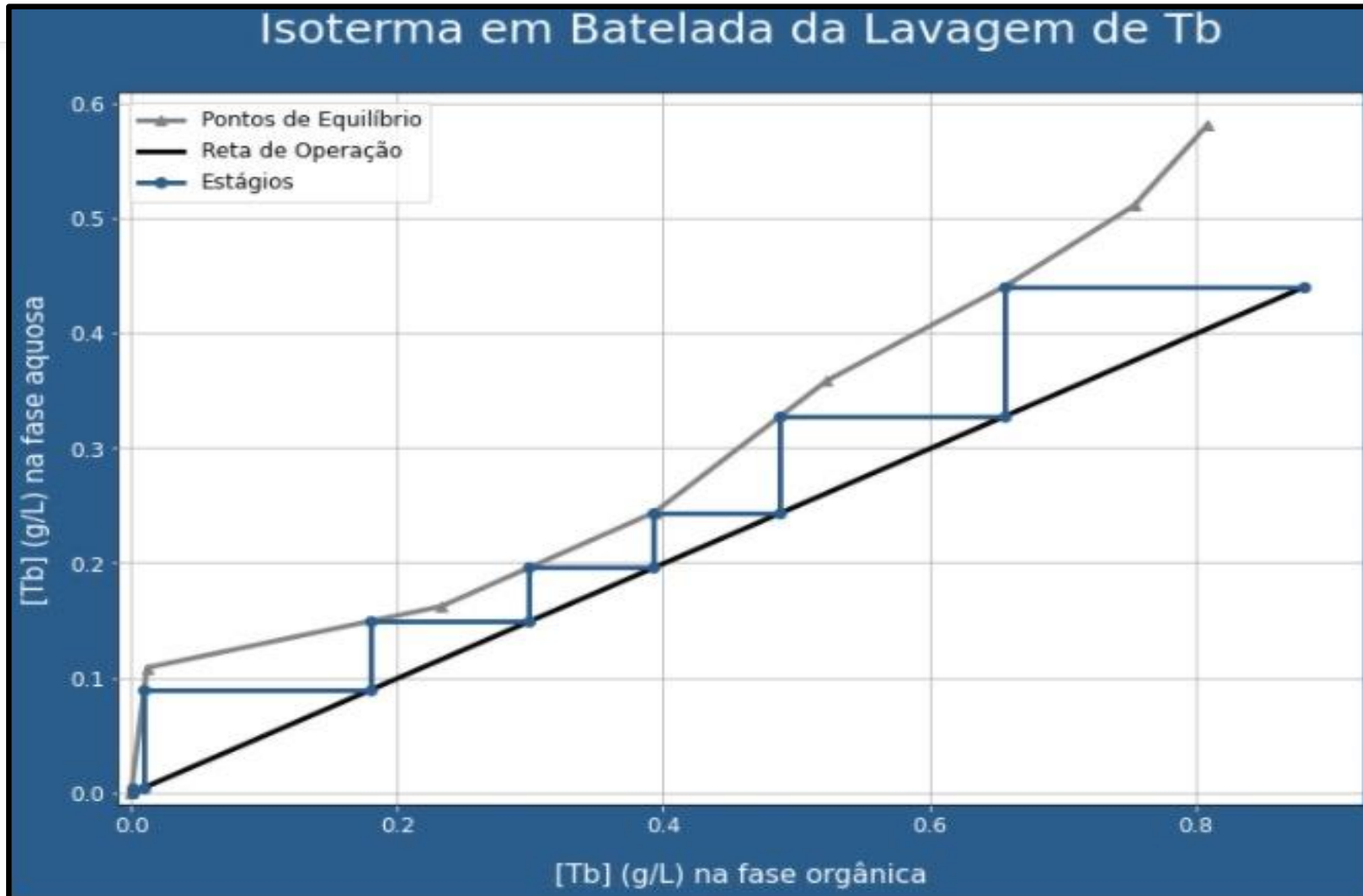
➤ **Meta:**

- Lavar 50% Tb em um contato.

➤ **Resultados:**

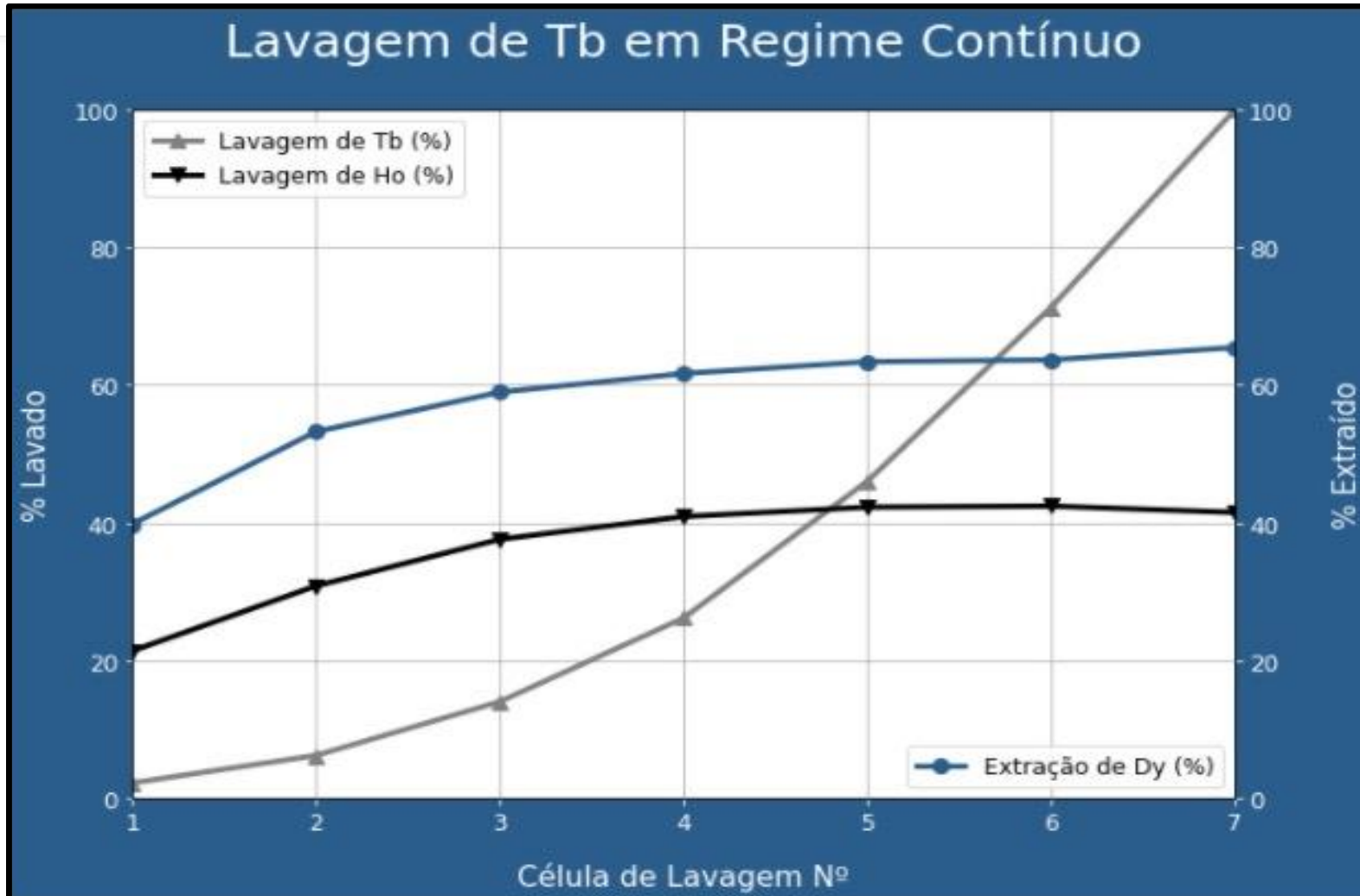
- $pH = 0,2$

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM



- **Condições:**
 - Solução de lavagem $Dy_2O_3 = 1.56$ g/L
 - pH = 0,2
- **Meta:**
 - Lavar 100% Tb
- **Resultados:**
 - N° estágios = 7
 - Razão A/O = 2

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM



➤ Condições:

- Solução de lavagem
 $Dy_2O_3 = 1,56 \text{ g/L}$
- $pH = 0,2$
- N^o estágios = 7
- Razão A/O = 2

➤ Resultados:

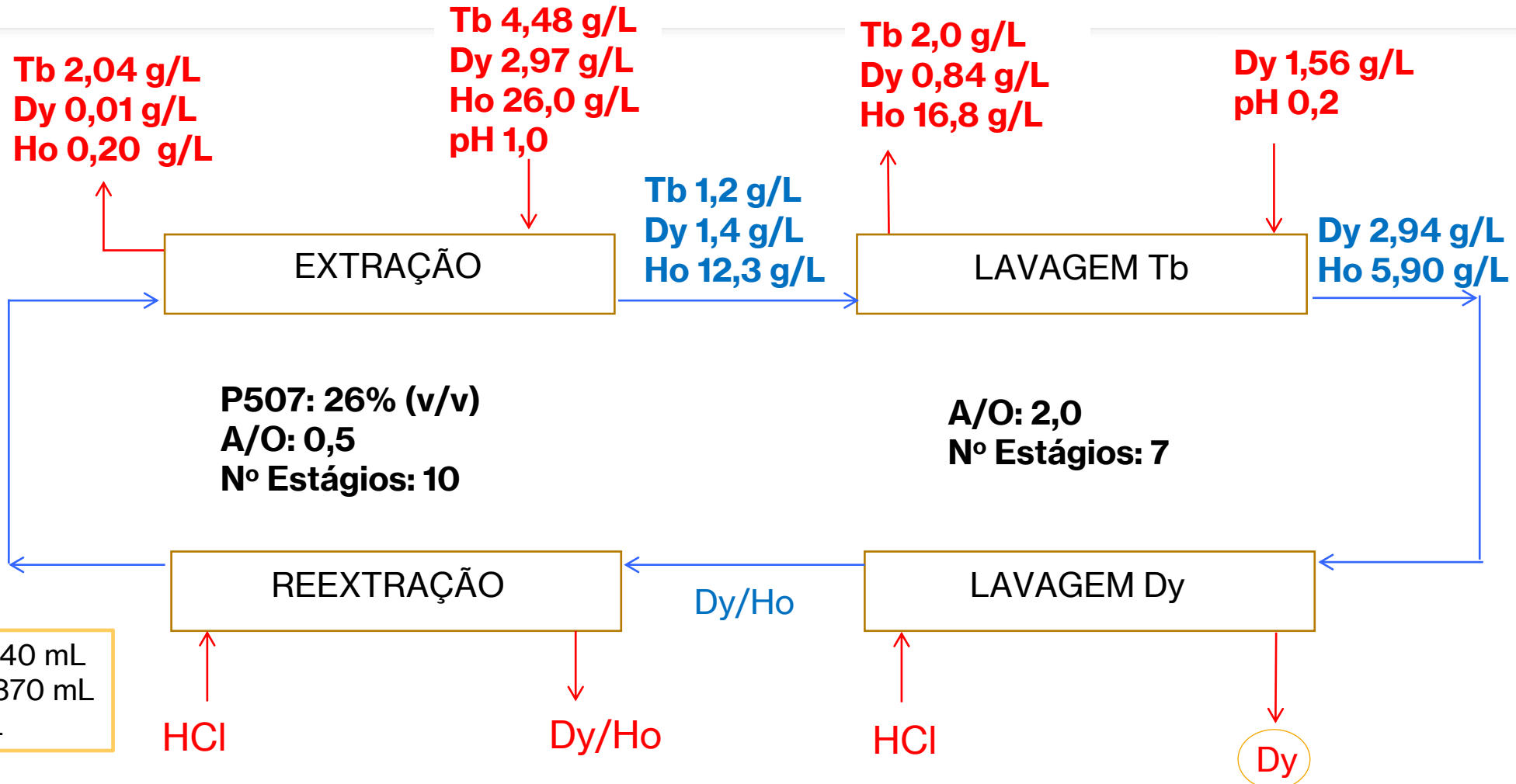
- %Lavagem Tb = 100%
- %Extração Dy = 65%
- %Lavagem Ho = 42%

➤ Composição da fase orgânica:

- 2,94 g/L de Dy_2O_3
- 5,90 g/L de Ho_2O_3

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Estratégia de Separação do Disprósio



Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

- **Separação e obtenção de Ítrio oriundo de xenotima por SX**

- ✓ **Objetivo**

Separação e obtenção de uma solução de ítrio com elevado grau de pureza (99%), oriundo de xenotímio, a partir da técnica de extração por solvente.

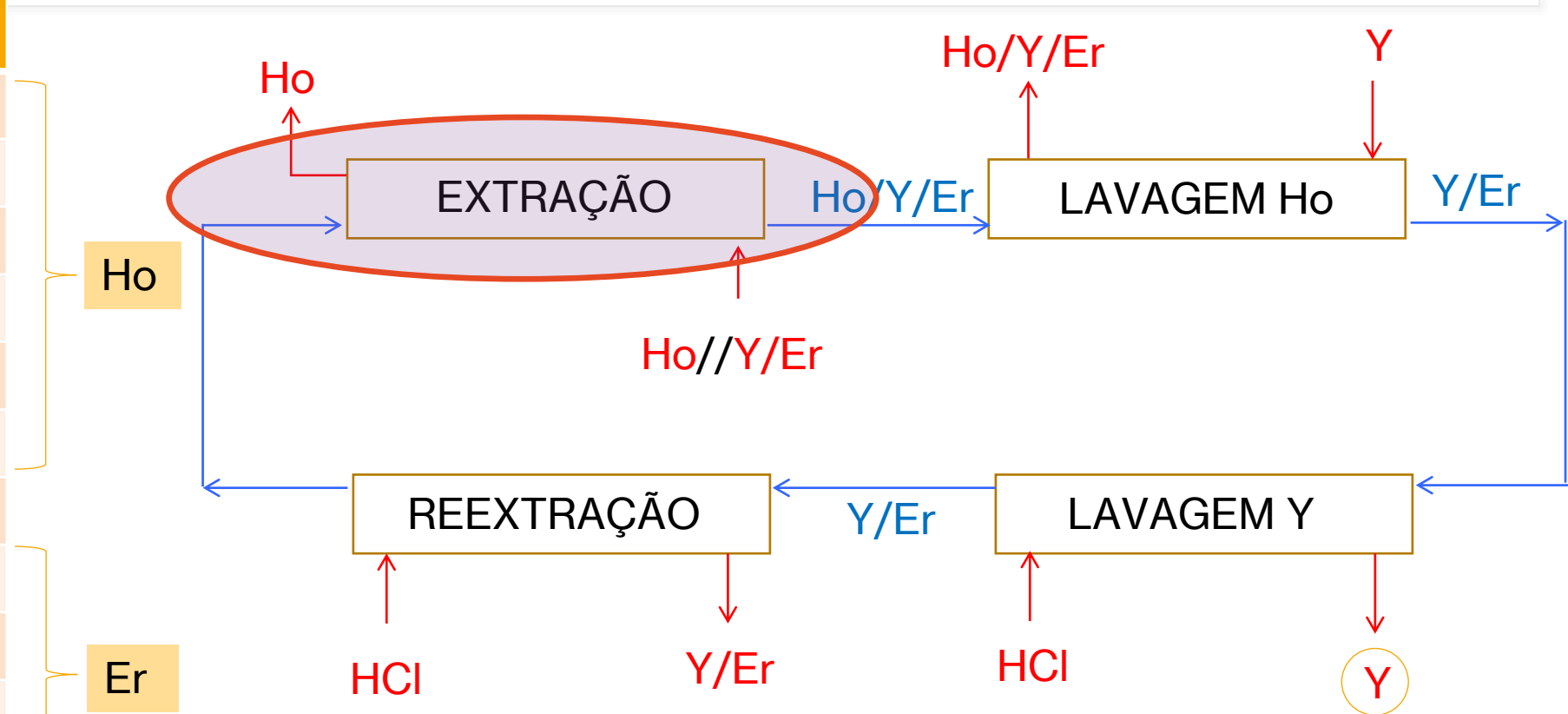
- ✓ **Equipe Trabalho**

- Eng. Química Luciana Amaral Seruff (Mestranda e Bolsista do INCT – PATRIA)
- Prof. Lídia Yokoyama (EQ/UFRJ)
- Equipe de Técnicos do SETEL/CETEM
- DSc. Ysrael Marrero Vera (Pesquisador do CETEM)

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Estratégia de Separação do Ítrio

Óxido de TR	Concentração (g/L)
Sm ₂ O ₃	0,49
Eu ₂ O ₃	0,00
Gd ₂ O ₃	0,63
Tb ₄ O ₇	0,29
Dy ₂ O ₃	3,55
Ho ₂ O ₃	3,37
Y₂O₃	12,06
Er ₂ O ₃	3,38
Tm ₂ O ₃	0,60
Yb ₂ O ₃	5,12
Lu ₂ O ₃	0,51
Total	30,0



Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Ensaio de extração em batelada

Extratante P507, 44% (v/v), em pH 2,0 e meio clorídrico, obtendo %Extração Y 34% e Fator de separação Y/Ho 1,72.



Isoterma de Extração do Y

Para extrair 99% do Y em um processo de extração contínuo são necessários 5 estágios e Razão A/O 0,25.

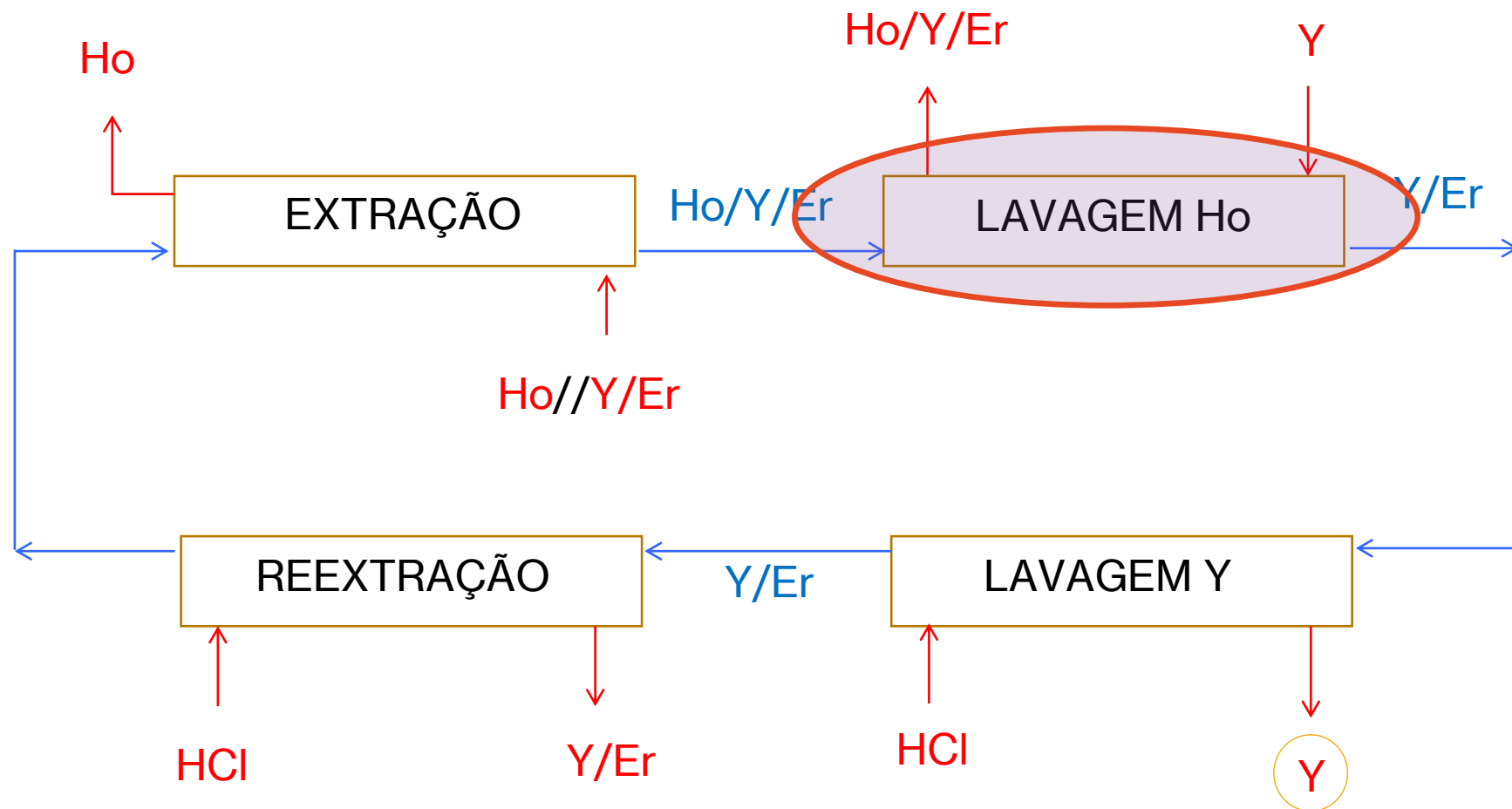


Extração em regime contínuo

Extraiu-se Er 100%; Y 99% e Ho 86%. Composição da fase orgânica carregada: Ho 5,7 g/L; Y 7,0 g/L e Er 4,3 g/L.

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Estratégia de Separação do Ítrio



Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

[Y ₂ O ₃] g/L	pH	Lavagem Ho (%)	Extração Y (%)	Lavagem Er (%)	β Y/Ho	[Ho]org (g/L)	[Y]org (g/L)	[Er]org (g/L)
4,0	0,5	40,84	32,66	18,96	2,11	3,82	8,37	3,49
4,0	1,0	6,92	90,69	1,72	1,89	6,02	10,70	4,23
4,0	1,5	1,38	97,72	1,72	1,61	6,37	10,99	4,23
5,0	0,5	43,38	34,07	20,69	2,03	3,66	8,76	3,41
5,0	1,0	9,23	88,09	3,45	1,97	5,87	11,46	4,16
5,0	1,5	3,46	96,16	1,72	1,99	6,24	11,87	4,23
6,0	0,5	45,86	38,17	22,41	2,16	3,45	9,31	3,34
6,0	1,0	13,10	84,15	4,60	1,94	5,54	12,03	4,11
6,0	1,5	5,62	93,92	1,72	2,09	6,02	12,60	4,23

➤ **Condições:**

- Y = 4,0; 5,0; 6,0 g/L
- pH = 0,5; 1,0; 1,5

➤ **Meta:**

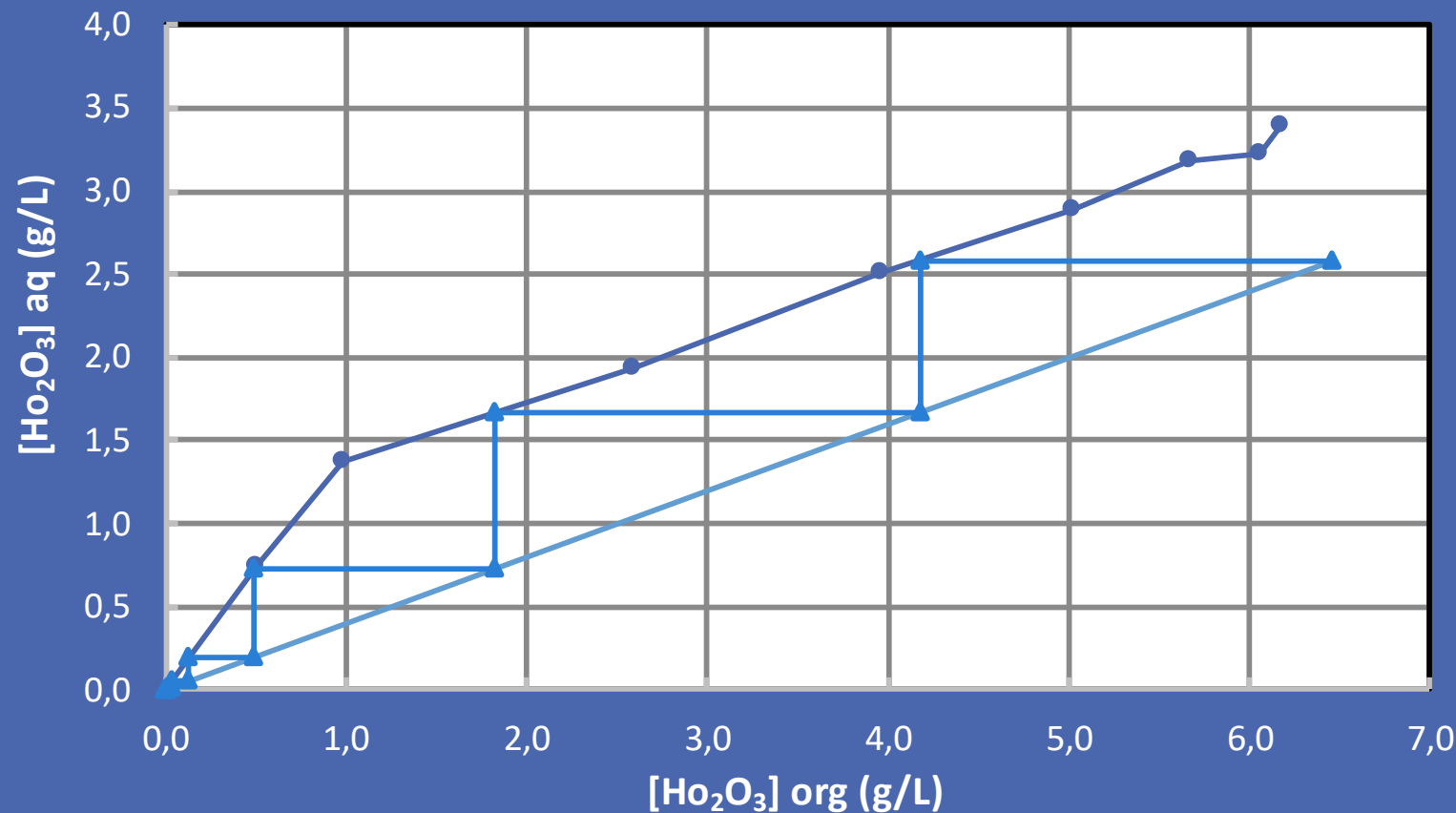
- Lavar ~ 50% Ho um contato

➤ **Resultados:**

- Solução de lavagem Y 6,0 g/L
- pH 0,5

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

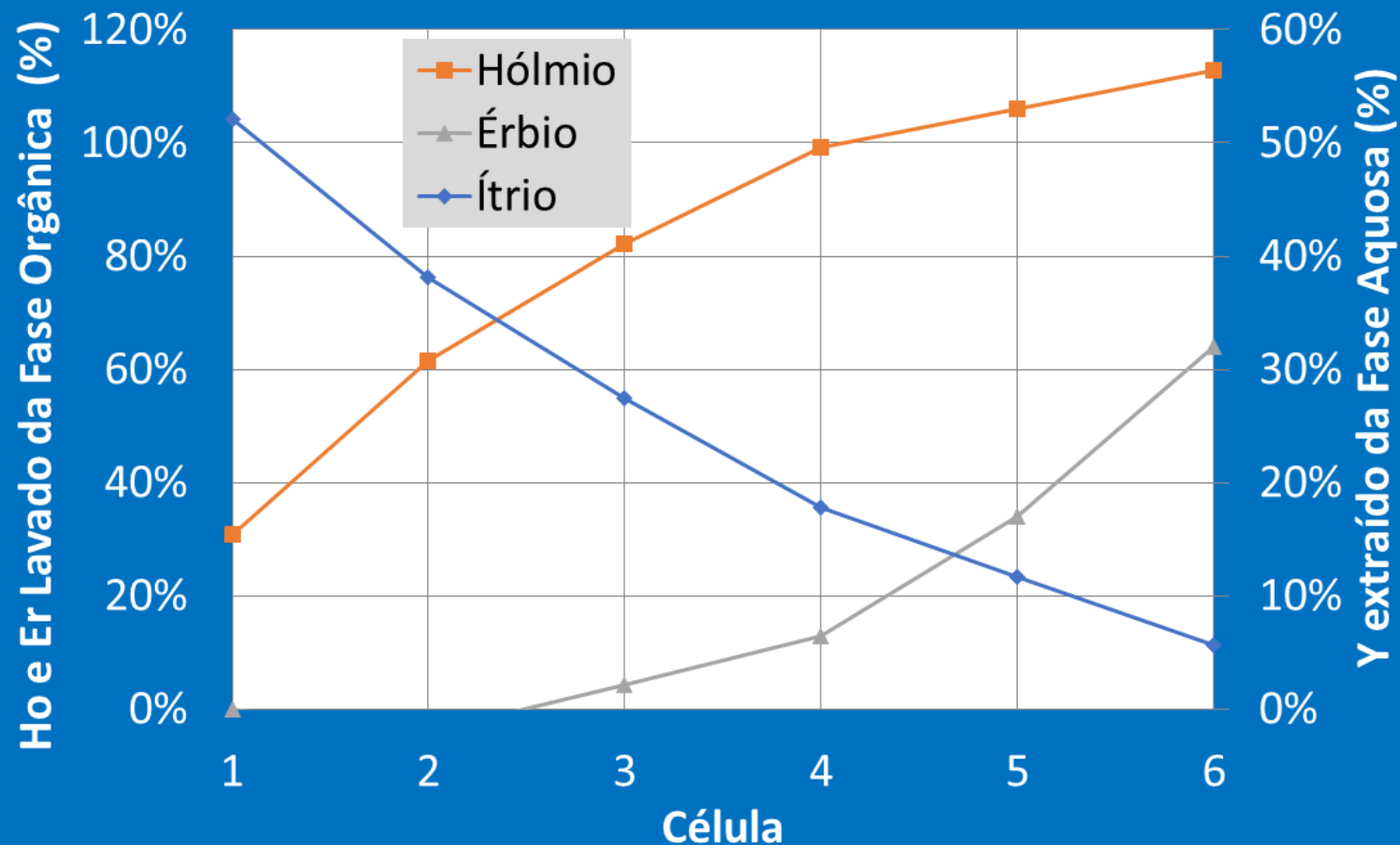
Isoterma de Lavagem do Hólmio



- **Condições:**
 - Solução de lavagem $\text{Y}_2\text{O}_3 = 6,0 \text{ g/L}$
 - $\text{pH} = 0,5$
- **Meta:**
 - Lavar 100% Ho
- **Resultados:**
 - Nº estágios = 6
 - Razão A/O = 2,5

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Lavagem do Ho em Regime Contínuo



➤ Condições:

- Solução de lavagem $Y_2O_3 = 6,0$ g/L
- pH = 0,5
- Nº estágios = 6
- Razão A/O = 2,5

➤ Resultados:

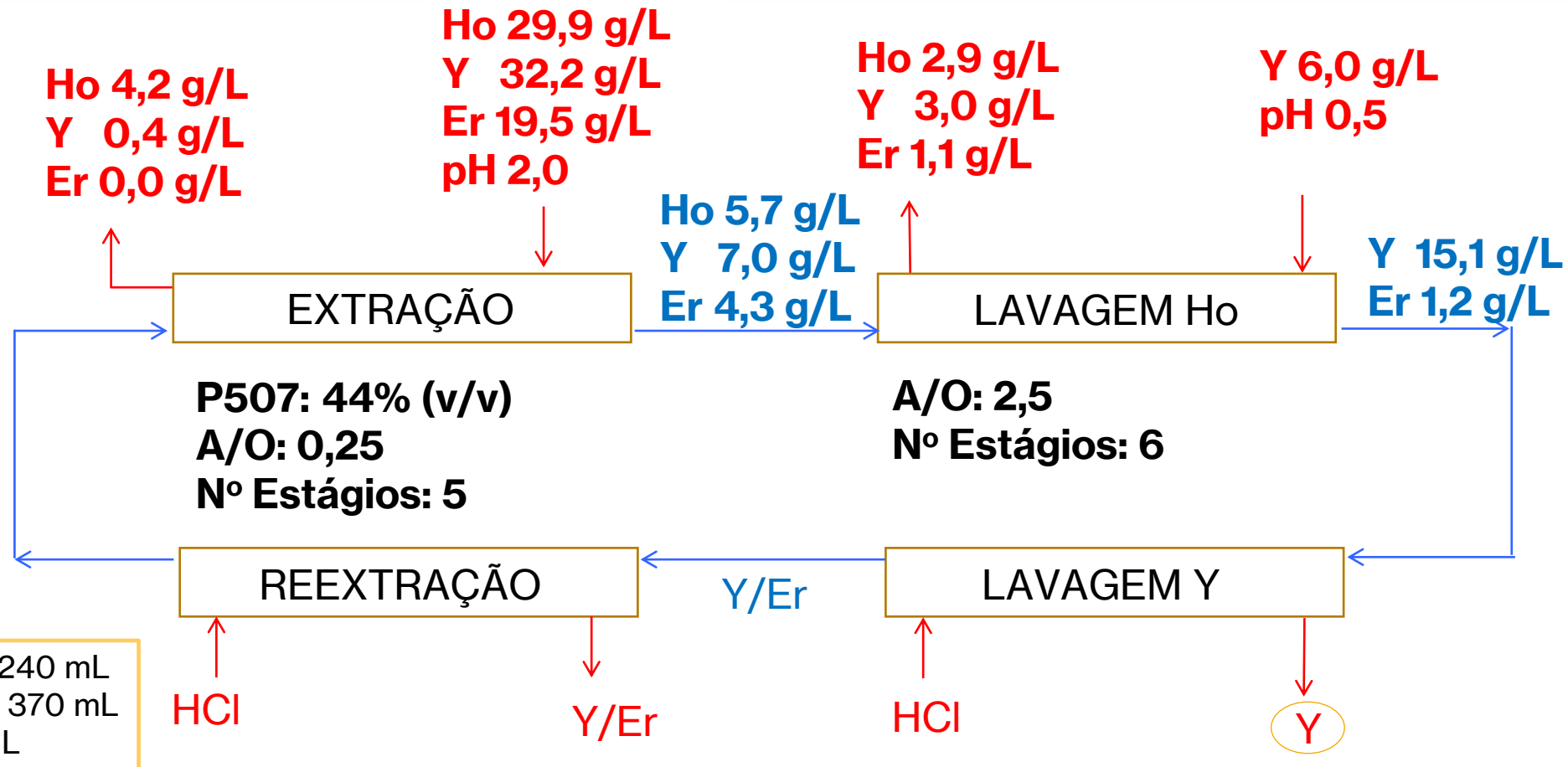
- %Lavagem Ho = 100%
- %Extração Y = 52%
- %Lavagem Er = 64%

➤ Composição da fase orgânica:

- 15,14 g/L de Y_2O_3
- 1,15 g/L de Er_2O_3

Projeto INCT- PATRIA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Estratégia de Separação do Ítrio



Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

✓ Objetivo

Desenvolver em parceria com instituições alemãs tecnologias para a separação e purificação de elementos terras-raras da mina de Araxá/MG (CBMM), e que são empregados para a fabricação de ímã à base de Didímio-ferro-boro (Didímio (Pr + Nd) e disprósio).

Instituições Alemãs: Universidade Tecnológica de Clausthal (TUC).

Instituições brasileiras: CDTN, CBMM, CETEM (MCTI).

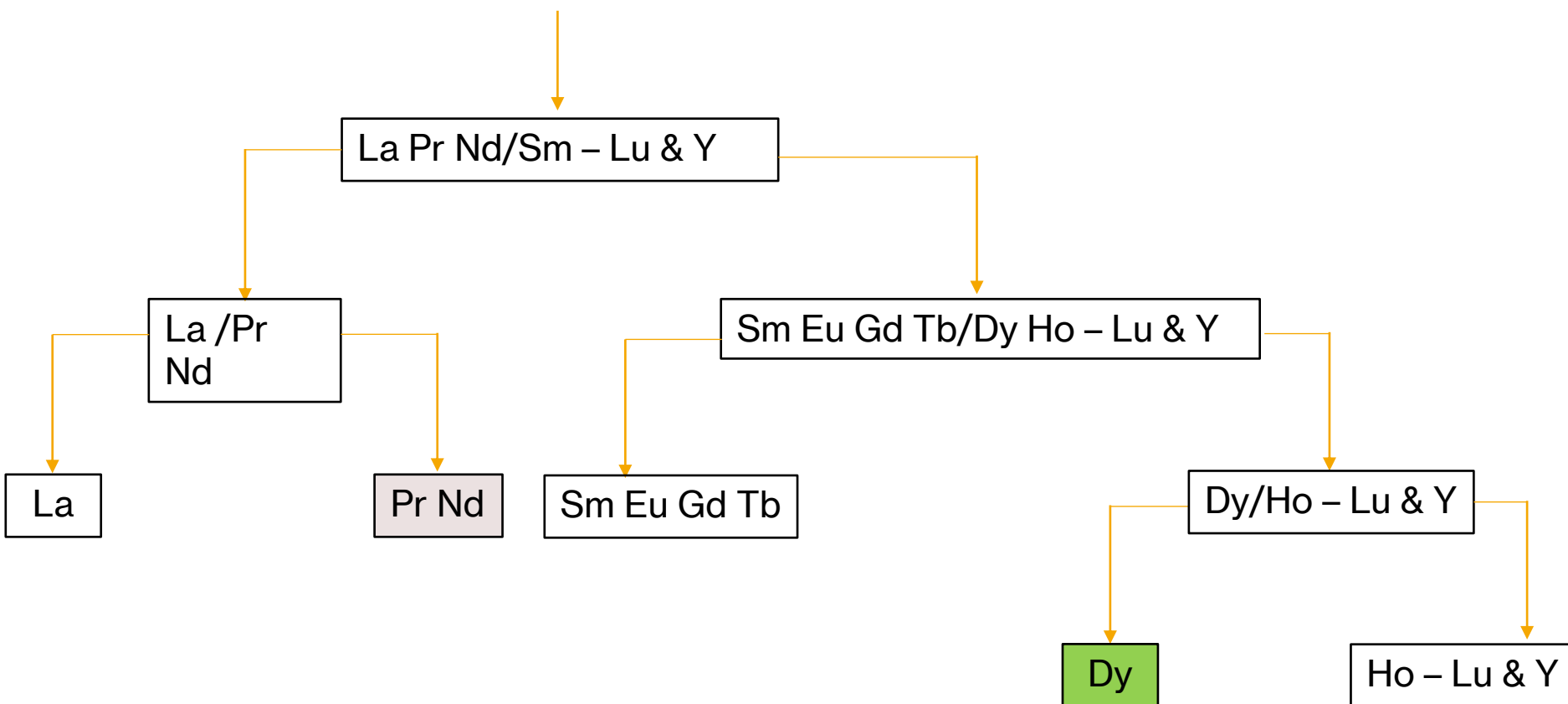
✓ Equipe Trabalho

- Eng. Química Renata Maria de Freitas (Bolsista PCI)
- Estudante de Engenharia Química UFRJ João Marcos Batista do Nascimento (BIT- CETEM)
- Equipe de Técnicos do SETEL/CETEM
- DSc. Ysrael Marrero Vera (Pesquisador do CETEM)

Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

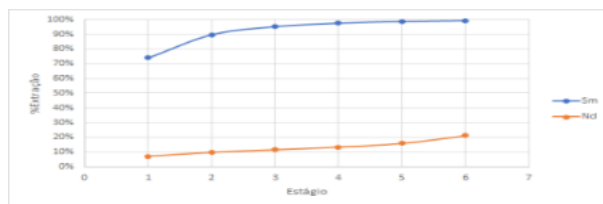
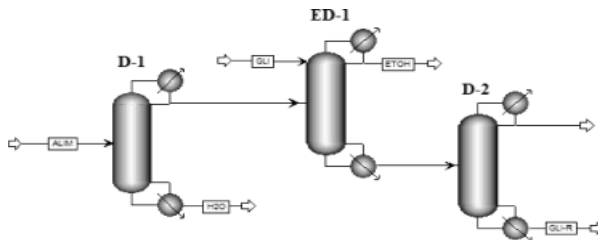
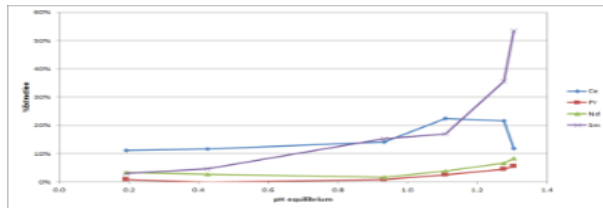
Estratégia de Separação do Didímio e Disprósio

Licor: ETRCl_3 solução (~ 50 g/L)



ETR	Concentração (mg/L)	% (m/m)
La	30089	63,8
Ce	558	1,2
Pr	4231	9,0
Nd	10711	22,7
Sm	966	2,0
Eu	189	0,4
Gd	278	0,6
Tb	< 10	-
Dy	47	0,1
Ho	< 2,0	-
Y	101	0,2
Er	< 2,0	-
Total	47170	100,0

Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM



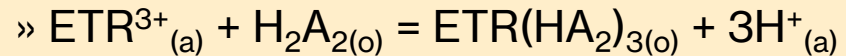
Atividades desenvolvidas, em desenvolvimento e futuras

- Validação da metodologia de análise química para quantificar ETR (**finalizada**).
- Ensaio de extração por solvente em batelada (**em andamento**).
- Modelagem e simulação dos processos de separação usando *Aspen Plus* e *Python* (**em andamento**).
- Definição das melhores rotas para separação dos ETR a partir da simulação por meio de comparação de custos (**em andamento**).
- Validação das melhores rotas obtidas na simulação (**em andamento**).
- Escalonamento do processo de separação dos ETR (**não iniciada**).

Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

➤ Ensaios de extração do corte Sm/Nd

Obter uma expressão matemática que descreva o processo de extração de um ETR por um extratante catiônico:



$$\gg \text{Log D} = \text{LogK}_{\text{eq}} * [\text{H}_2\text{A}_2] + b * \text{pH}_{\text{eq}}$$

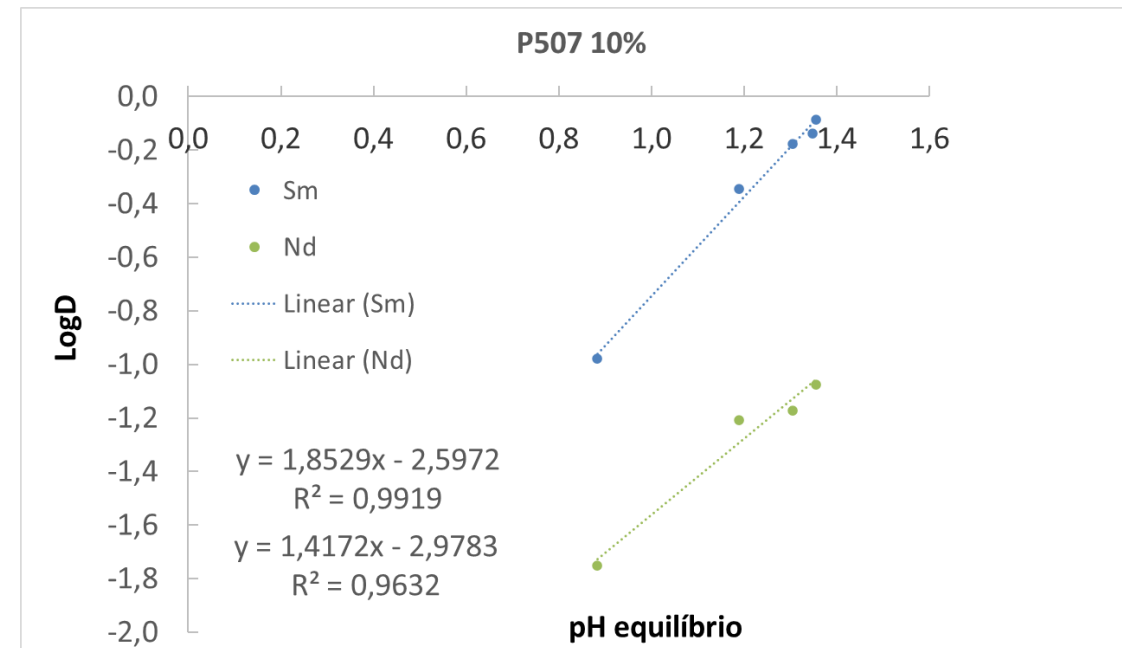
$$\gg \text{Log D} = a + b * \text{pH}_{\text{eq}}$$

- O ensaio de extração consistiu em contactar o sistema extratante com licor a diferentes pHs iniciais até o sistema alcançar o equilíbrio.
- Valores de D e pH_{eq} determinados.
- Ajuste dos dados experimentais à equação:

$$\text{LogD} = a + b * \text{pH}_{\text{eq}}$$

➤ Os sistemas extratantes avaliados foram:

- D₂EHPA: 2%, 6% e 10%
- P507: 2%, 6% e 10%
- Cyanex 572: 2%, 6% e 10%



Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

❖ Simulação da separação Sm/Nd em *Aspen Plus*

➤ Modelo Matemático consiste em um sistema de Equações matemáticas composto por:

- Relações de $\text{LogD} = a + b \cdot \text{pH}_{\text{eq}}$
- Equações de balanço de massa de um sistema de extração contínuo e em contracorrente usando células de extração do tipo misturador-decantador em série.

➤ Variáveis de entrada do modelo:

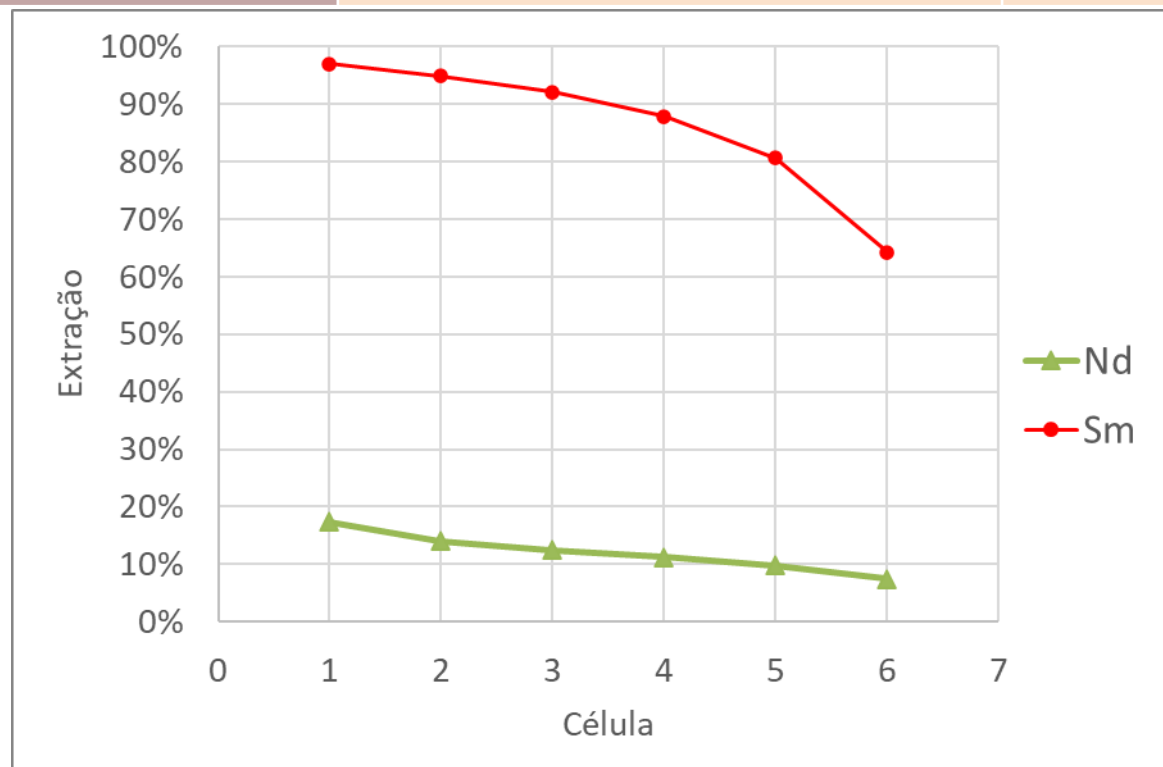
- Composição do licor de alimentação;
- pH alimentação;
- Extratante e sua concentração;
- Razão A/O.

➤ Variáveis calculadas na simulação:

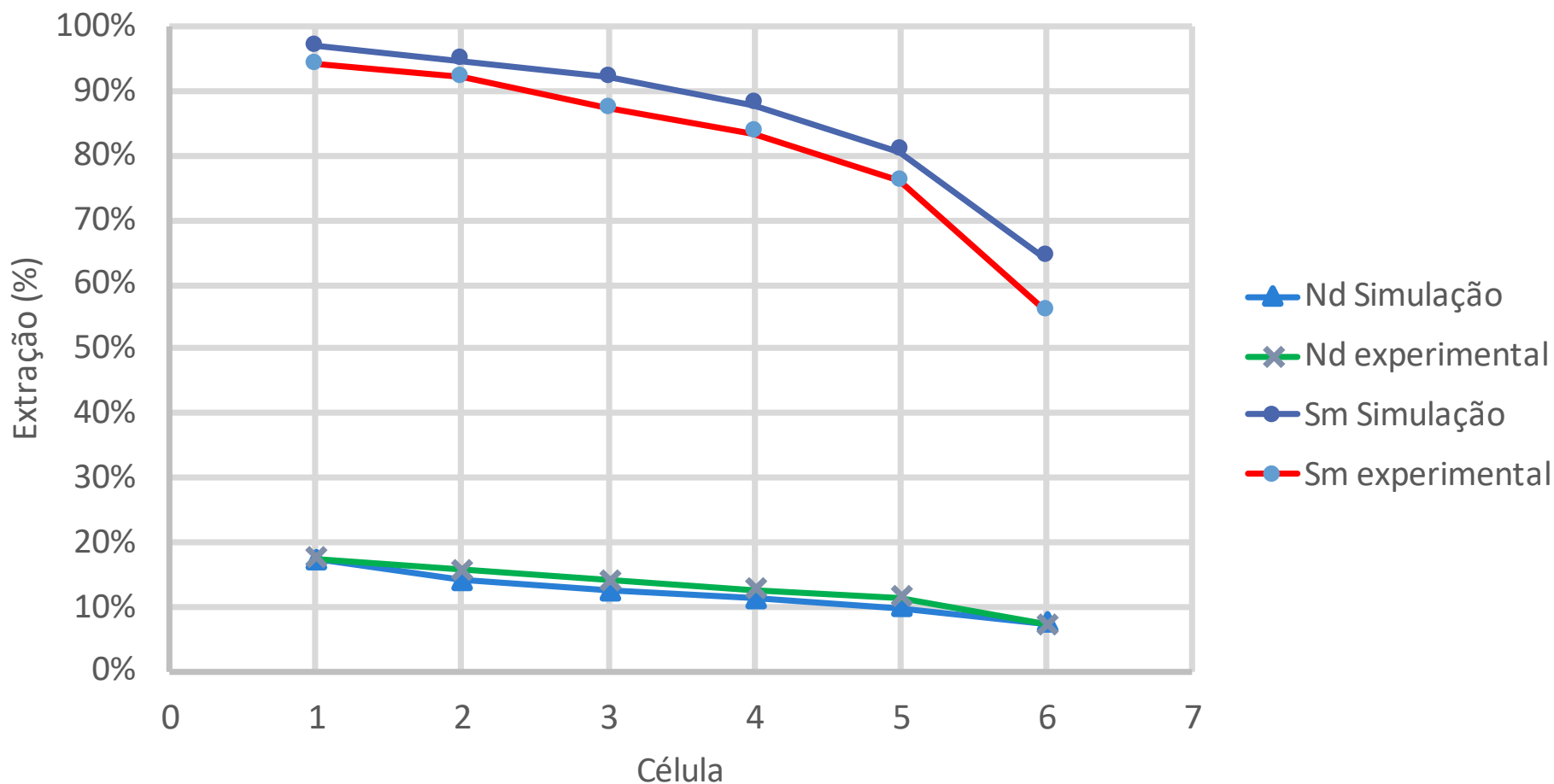
- Composição da fase orgânica e aquosa em cada célula de extração;
- pH da fase aquosa em cada célula de extração;
- % Extração, D, fator de separação em cada célula de extração.

Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

Condições iniciais	Configuração planta de SX	Extração (%)
P507 10% pH licor 2,2	Número de estágios: 6 Razão A/O: 0,5	Sm: 97,6 Nd: 19,2



Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM



Neodímio	
Célula	%Erro relativo
1	4
2	14
3	12
4	11
5	10
6	1
Erro relativo médio	9

Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

❖ Definição de melhor rota a partir da recuperação de didímio usando Python (Otimização)

➤ Variáveis

- Extratante: D₂EHPA, P507, Cyanex 572
- Concentração de extratante: 2%, 6% e 10%
- Número de células: 2 – 10
- Razão A/O: 0,5 – 2,5
- pH licor: 1,0 – 2,5

➤ Total de 16821 configurações de plantas

➤ **Resultado:** 2548 configurações de plantas com extração de 99,5% de Samário foram obtidas.

Planta	Extratante (%)	Nº células	Razão A/O	pH	Recuperação Didímio (%)
1	Cyanex 272 10%	10	0,7	2,2	92,71%
2	Cyanex 272 10%	10	0,8	2,4	92,67%
3	Cyanex 272 10%	9	0,6	2,1	92,50%
4	Cyanex 272 10%	9	0,8	2,5	92,49%
5	Cyanex 272 10%	10	0,6	2,1	92,47%
6	Cyanex 272 10%	10	0,8	2,5	92,47%
7	Cyanex 272 10%	9	0,7	2,3	92,42%
8	Cyanex 272 10%	10	0,7	2,3	92,40%
9	Cyanex 272 10%	8	0,5	2	92,22%
10	Cyanex 272 10%	8	0,7	2,4	92,20%

Projeto REGINA: principais atividades desenvolvidas no CETEM

❖ Definição de melhor rota a partir da comparação de custos usando Python (Otimização)

➤ Parâmetros considerados no cálculo de custo:

- Tempo de operação: 1 ano
- Produção: 1 tonelada por ano de didímio.
- Custo das células de extração.
- Custo dos reagentes: Extratante, solvente, HCl.

➤ Premissa: Extração de 99,5% de Samário.

➤ Resultado: Ranking de rotas com custo.

Planta	Extratante (%)	Nº células	Razão A/O	pH	Recuperação Didímio (%)	Custo (usd/ton.)
1	D2EHPA 6%	5	2	2	86,12	46069
2	D2EHPA 6%	6	2	2	85,93	47158
3	D2EHPA 6%	5	1,9	2	85,62	47679
4	D2EHPA 6%	7	2	2	85,82	48212
5	D2EHPA 6%	4	1,8	2	85,44	48293
6	D2EHPA 6%	6	1,9	2	85,42	48778
7	D2EHPA 6%	8	2	2	85,75	49246
8	D2EHPA 6%	5	1,8	2	85,08	49484
9	D2EHPA 6%	5	2	1,9	86,72	49682
10	D2EHPA 6%	7	1,9	2	85,30	49838

Obrigado



DSc. Ysrael Marrero Vera

Serviço de Metalurgia Extrativa e Bioprocessos

Centro de Tecnologia Mineral

yvera@cetem.gov.br

Centro de Tecnologia Mineral CETEM/MCTI

Av. Pedro Calmon, 900

Cidade Universitária

Rio de Janeiro - RJ

CEP: 21941-908

Tel: + 55 (21) 3865-7240



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES

