



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018007264-1 A2



(22) Data do Depósito: 11/04/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 29/10/2019

(54) **Título:** EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE SOLOS POR MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO UTILIZANDO REATOR ELETROCINÉTICO

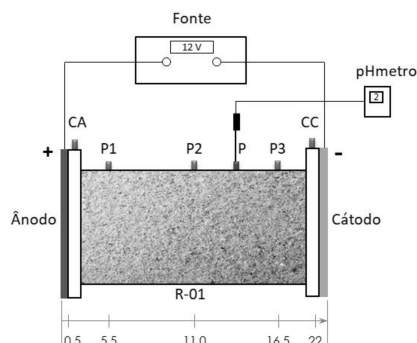
(51) **Int. Cl.:** C25B 15/08; C25B 9/08.

(52) **CPC:** C25B 15/08; C25B 9/08.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) **Inventor(es):** CAROLINA MOCELIN GOMES PIRES; HAROLDO DE ARAUJO PONTE; MARIA JOSE DE SANTANA JERÔNIMO PONTE.

(57) **Resumo:** EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE SOLOS POR MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO UTILIZANDO REATOR ELETROCINÉTICO. A presente patente de modelo de utilidade se refere ao processo de extração de elementos terras raras de solos via mineração assistida por campo elétrico. A qual tem por objetivo contribuir para o suprimento à demanda consumidora de terras raras. O consumo dessa matéria-prima é crescente, uma vez que a produção de alguns elementos terras raras não são suficientes para atender a demanda, estando, assim, em uma condição crítica em relação ao suprimento. Sendo assim, de forma alternativa e complementar ao processo convencional de mineração, a mineração assistida por campo elétrico atua como um processo ambientalmente menos impactante. Para isso, a técnica tem como vantagem a possibilidade ser empregada in situ e/ou ex situ, a qual não interfere de forma significativa a logística local, além de poder ser empregada em solos de baixa permeabilidade. Possui baixo custo energético, totalizando ao longo das 240 h de processo em escala de bancada 0,002 US\$ kg⁻¹ de solo. Também apresenta baixo consumo de água e faz uso de reagentes orgânicos biodegradáveis. Assim, a técnica é ambientalmente menos impactante, sem geração de resíduos adicionais, respeitando o ecossistema da (...).



EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE SOLOS POR MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO UTILIZANDO REATOR ELETROKINÉTICO

Campo da Invenção

[001]. A presente invenção tem por finalidade a extração de elementos terras raras provenientes de solos, utilizando como método de extração a mineração assistida por campo elétrico. Os elementos terras raras se destacam devido à variedade de elementos que compõem esse grupo, totalizando 17 elementos, os quais apresentam diversas áreas de aplicações. Os elementos terras raras apresentam elevada concentração na crosta terrestre, chegando a concentrações médias de 60 mg kg^{-1} de solo. Porém, alguns desses elementos são considerados materiais estratégicos críticos. Isso ocorre devido ao grande risco de suprimento à demanda consumidora e às suas inúmeras aplicações, uma vez que a produção desses elementos, no presente momento, está insuficiente.

Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002]. A mineração assistida por campo elétrico, ou eletromineração, consiste na inserção de eletrodos diretamente à massa de solo. Esses que são ligados a uma fonte responsável por oferecer uma diferença de potencial entre esses eletrodos de modo que seja capaz de mobilizar íons presentes no solo. As vantagens da técnica estão na possibilidade de ser empregada *in situ* e/ou *ex situ*, e em solos de baixa permeabilidade. Apresenta baixo consumo energético, pequena geração de resíduos, uso de reagentes biodegradáveis, aliado ao reduzido consumo de água, além de não necessitar da remoção de camadas superficiais de solo. Com isso, apresenta baixo impacto ambiental, sendo um processo viável técnica, econômica e ambientalmente, e também por contribuir para a biota, ecossistema e a logística local.

[003]. Após pesquisa na literatura, foram encontrados artigos e patentes que envolvem processos eletrocinéticos como fenômeno de transporte de cargas elétricas. Porém, em nenhum caso foi proposto a aplicação de campo elétrico com baixa densidade de corrente com a finalidade de reduzir o custo energético. Também não foram encontrados artigos ou patentes que apresentem a extração de terras raras de solos por meio de fenômenos eletrocinéticos colidentes com a invenção proposta. Destacam-se, entre os artigos encontrados, os trabalhos de Acar et al. (1995) e Puppala et al. (1997), os quais publicaram na revista *Journal Hazardous Materials* sobre a extração de metais pesados utilizando a técnica de remediação eletrocinética. Este método utiliza fenômenos eletrocinéticos para mobilização de cargas elétricas contidas no solo. Porém, a desvantagem da técnica está no método de remoção dos metais pesados, o qual ocorreu devido à formação de precipitados inorgânicos ou por meio da eletrodeposição metálica nos eletrodos.

[004]. Assim, após pesquisa no banco de dados de patentes nacionais e internacionais não foram encontradas formas de extração de terras raras por meio da mineração assistida por campo elétrico. Até o presente momento, a forma de extração dos elementos terras raras se dá por meio do processo hidrometalúrgico e por adsorção por argilas. São processos já consolidados, os quais resultam em um produto final normalmente na forma de óxido de terras raras. Em ambos os casos o impacto ambiental é elevado, visto que o processo de extração utiliza lixiviações com ácidos fortes associado ao processo de pré-beneficiamento da matéria-prima por meio do processo de mineração. Este que devido às etapas de escavação e de desmonte agredem severamente o meio ambiente. Além de ser um processo de baixa

eficiência mediante as grandes perdas por atrito no processo de cominuição dos minérios.

Descrição da abordagem do problema técnico

[005]. O processo de extrativismo mineral convencional se dá por meio da mineração seguido do processo hidrometalúrgico para a separação e purificação dos elementos. A mineração convencional engloba um conjunto de operações unitárias na etapa de pré-tratamento, das quais se destacam: a perfuração, desmonte, escavação, britagem, carregamento e transporte. Porém é um processo que possui baixa eficiência devido às grandes perdas por atrito, além do impacto ambiental e energético. O tipo de lavra empregado pode ser a céu aberto ou subterrâneo, este que apresenta impacto ambiental e energético ainda mais pronunciado. Após a etapa de pré-beneficiamento, a matéria-prima é conduzida para o processo hidrometalúrgico. Este que apresenta etapas de lixiviações fortes seguido de extrações líquido-líquido, responsáveis por grande geração de efluentes.

Processo para extração de elementos terras raras de solos por mineração assistida por campo elétrico - Descrição detalhada

[006]. O objeto da presente invenção é a obtenção de elementos terras raras de solos, por meio de um processo *in situ* e/ou *ex situ*, de forma eficiente, com baixo custo energético e pequena geração de efluentes. Fazendo uso de reagentes biodegradáveis e baixo consumo de água. A seguir está descrito o histórico da pesquisa e desenvolvimento do processo da presente invenção:

[007]. Os desenvolvedores basearam-se no trabalho de Acar et al. (1995), os quais utilizaram reatores eletrocinéticos para

remediação de solos contaminados com metais pesados, com a finalidade efetuar o transporte das cargas elétricas para precipitação de chumbo e para a deposição de cádmio metálico nos eletrodos.

[008]. O processo de eletromineração se dá por meio de fenômenos eletrocinéticos, dos quais a migração de cargas elétricas é o fator preponderante para a transferência de espécies iônicas. O princípio da técnica se baseia na aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos, com controle dos sobrepotenciais de reação, a partir da qual é gerado um campo elétrico responsável por mobilizar as espécies carregadas eletricamente (migração). Com o controle do sobrepotencial das reações nos eletrodos, o consumo energético é pequeno, devido à baixa densidade de corrente de reações paralelas.

[009]. O processo de mineração assistida por campo elétrico se inicia pela caracterização do tipo de solo a ser minerado seguido da determinação das condições operacionais de campo elétrico a ser aplicado. Para isso, primeiramente é realizada uma etapa experimental em um reator eletrocinético previamente projetado (Figura 1), no qual será inserida uma amostra de solo a ser minerado.

[010]. Nesta etapa laboratorial, que antecede o processo de mineração *in situ* e/ou *ex situ*, determina-se a diferença de potencial máxima a ser aplicada, o eletrólito e a sua concentração. Nesta etapa também é selecionado o material para os eletrodos para que obtenha os maiores sobrepotenciais de reação. Com isso, quer-se evitar a ocorrência de reações paralelas significativas nos eletrodos. Ainda nesta etapa, com a finalidade de favorecer a estabilidade do pH na região catódica, verifica-se a necessidade do uso de membranas semi-permeáveis. Assim, após a determinação dos parâmetros do processo para a mineração por campo elétrico em escala de bancada, torna-se

possível estimar o consumo energético prévio do sistema de mineração em campo. A Figura 2a apresenta o modelo de eletrodo desenvolvido a ser utilizado como ânodo, este que estará imerso em uma solução eletrolítica, que será recoberta por um material polimérico poroso hidrofóbico. Há distribuidores de fluxo ao longo do eletrodo, que também auxiliam na sustentação do mesmo (Figura 2b).

[011]. A Figura 3 apresenta o modelo de eletrodo desenvolvido a ser utilizado como cátodo, que é semelhante à estrutura do ânodo, porém será recoberto por um material polimérico poroso hidrofílico, e terá um revestimento interno com uma membrana catiônica.

[012]. A tecnologia para extração de elementos terras raras se apresenta na seguinte sequência:

[013]. Em caráter preliminar, com a finalidade de validar o procedimento experimental, elegeu-se apenas um elemento terra rara, ítrio (Y), para eletromineração.

[014]. Montagem e controle do reator em escala piloto.

[015]. O reator eletrocínético R-01 (Figura 1) é constituído de material acrílico (PMMA – Polimetil–metacrilato), é composto pelas câmaras anódica (CA) e catódica (CC), nas dimensões 12 x 12 x 3 cm, volume interno de 150 cm³, que alocam os eletrodos para a eletromineração. O cátodo é composto de aço inox 304 e o ânodo de titânio recoberto por óxidos de irídio (Ir), rutênio (Ru), ródio (Rh) e tântalo (Ta). Ambos os eletrodos possuem seção circular de 8 cm de diâmetro. O leito do reator eletrocínético é cilíndrico, nas dimensões 16,5 x 8 cm, e volume interno de aproximadamente 900 cm³. A fonte é responsável por fornecer a diferença de potencial ao sistema. Os pontos CA, P1, P2, P3 e CC são os pontos de amostragem das alíquotas de eletrólito, e o monitorado do pH é pelo ponto P.

[016]. O solo a ser eletrominerado deve ser inserido no leito do reator. Uma solução ácida específica e com concentração previamente determinada é bombeada para o reator (R-01), pela câmara catódica. O bombeamento é finalizado após preenchimento completo do leito do reator e das câmaras anódica e catódica com o eletrólito. Os eletrodos são submetidos a uma diferença de potencial previamente estabelecida, gerando um campo elétrico específico. A mineração é conduzida por um período determinado, com retiradas de alíquotas para obtenção do perfil de concentração do Y^{3+} ao longo do reator. Após a aplicação deste processo de mineração assistida por o campo elétrico, foi feita a retirada do solo contido no interior do reator, separando-o em três seções distintas para realização da análise do perfil de concentração do ítrio remanescente no solo. A quantificação foi realizada por ICP – OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* – Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado).

[017]. A partir do resultado obtido por ICP-OES foi possível se obter o perfil de concentração do ítrio ao longo do reator da eletromineração realizada, conforme apresentado na Figura 4.

[018]. É possível verificar a tendência do fluxo migracional do íon ítrio para o sentido da câmara catódica (posição 22 cm). As concentrações dos pontos de amostragem do reator são: $P1 = 9,7889 \pm 0,3868 \text{ mg kg}^{-1}$, $P2 = 16,1400 \pm 1,145 \text{ mg kg}^{-1}$ e $P3 = 15,8926 \pm 0,7549 \text{ mg kg}^{-1}$. Com isso, verifica-se a viabilidade técnica de extração do elemento terra rara.

[019]. Foram utilizadas 240 h de processo de mineração por campo elétrico, em escala de bancada, o consumo energético foi de 8 Wh kg^{-1} de solo, totalizando um custo de $0,002 \text{ US\$ kg}^{-1}$ de solo. Assim, é possível verificar o baixo custo energético do processo de

eletromineração. Assim, a mineração assistida por campo elétrico torna-se uma técnica viável ambiental e economicamente atrativa.

Descrição dos desenhos

[020]. Figura 1 - Esquema do sistema de mineração assistida por campo elétrico;

[021]. Figura 2 - Compartimento anódico

[022]. Figura 3 - Compartimento catódico;

[023]. Figura 4 - Perfil de concentração de ítrio ao longo do reator.

REIVINDICAÇÕES

1. REATOR ELETROKINÉTICO **caracterizado por** conter:

A) eletrodo anódico, a ser mantido imerso em uma solução eletrolítica em uma câmara anódica, recoberta por material polimérico poroso do tipo hidrofóbico;

B) eletrodo catódico, a ser mantido imerso em uma solução eletrolítica em uma câmara catódica, recoberta por material polimérico poroso do tipo hidrofílico e revestido internamente com membrana catiônica.

2. PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE SOLOS POR MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO, **caracterizado por** Mineração Assistida por Campo Elétrico *in situ* ou *ex situ* para extração de elementos terras raras, utilizando eletrodos catódicos e anódicos os quais estarão submetidos a um campo elétrico para remoção das espécies de interesse.

DESENHOS

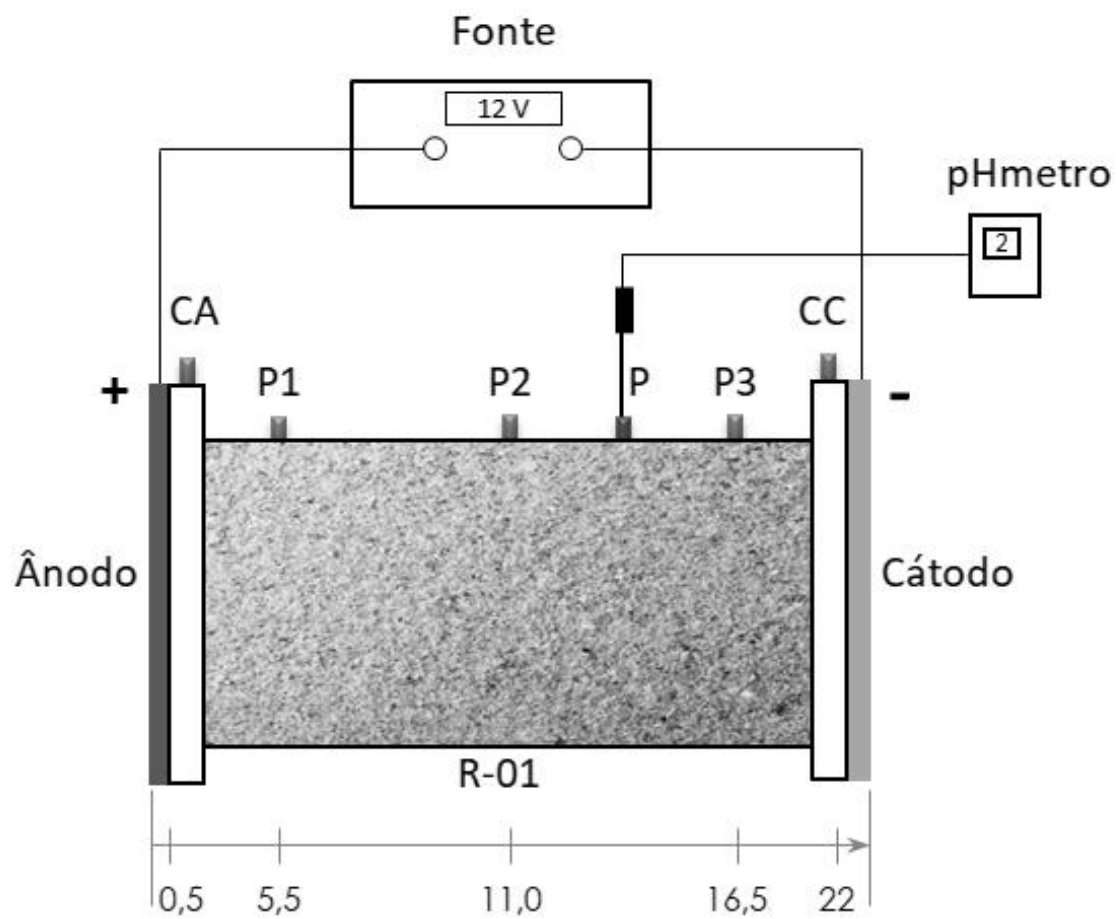


Figura 1

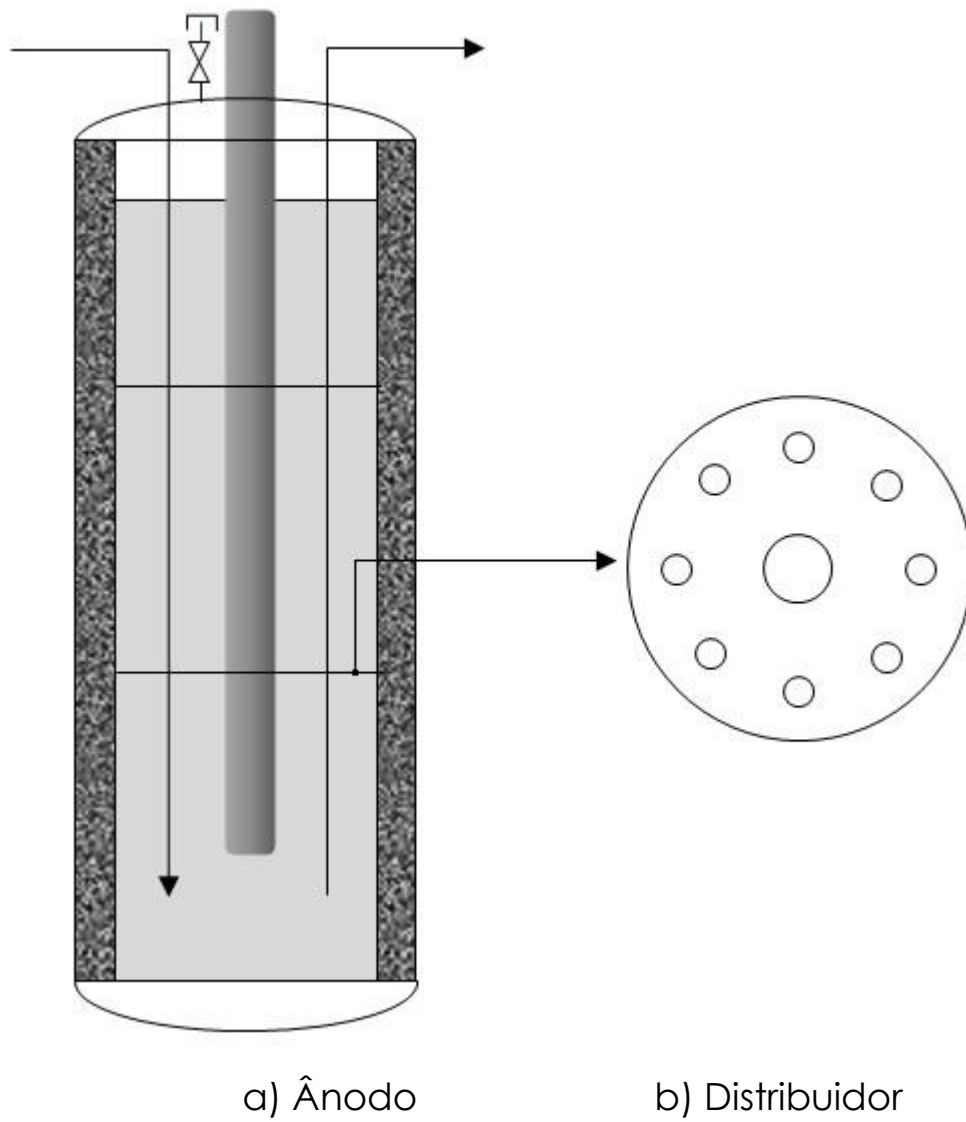


Figura 2

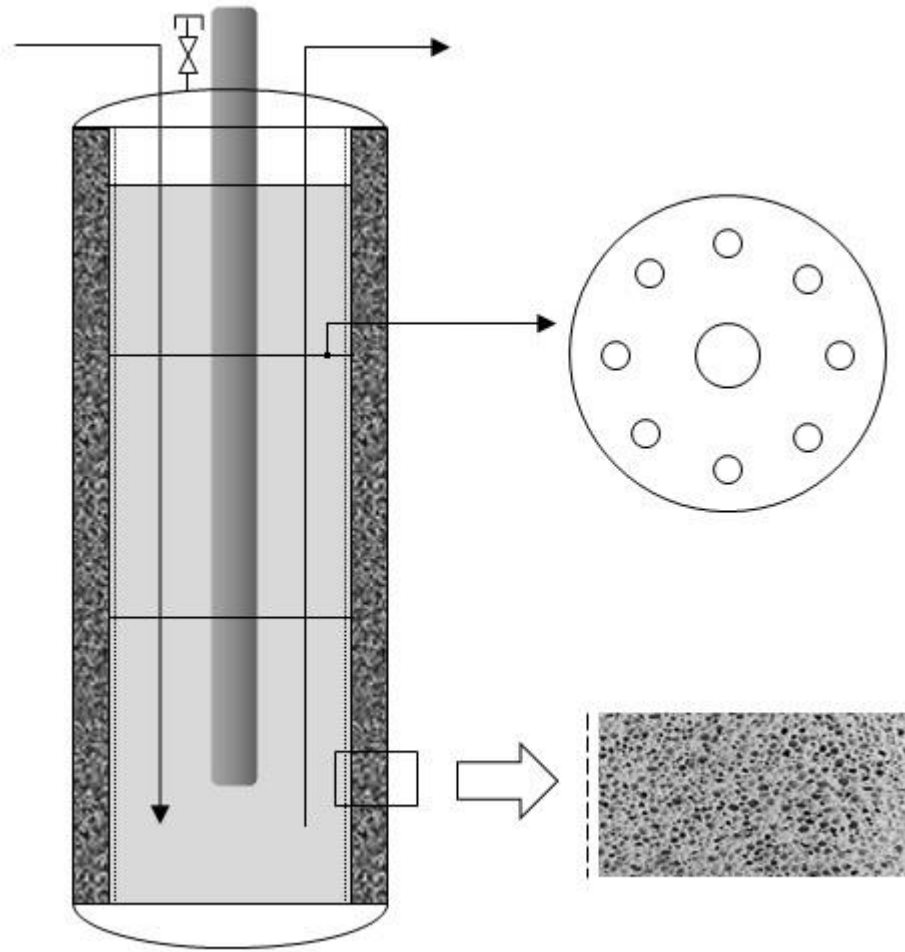


Figura 3

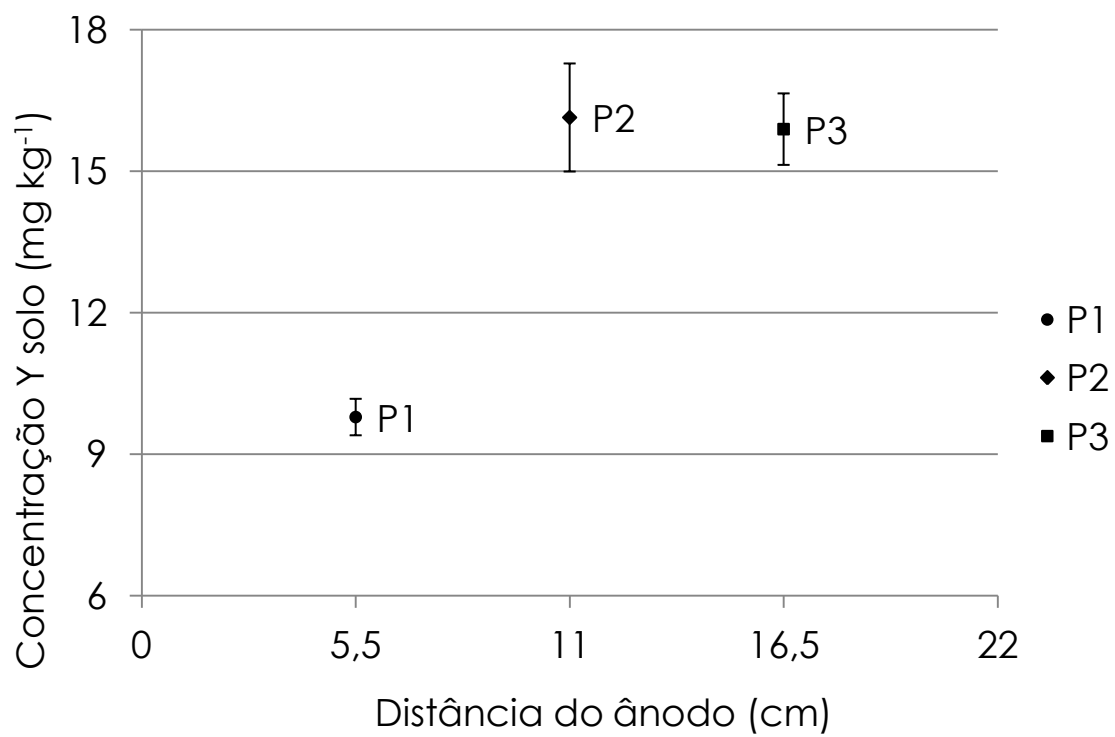


Figura 4

RESUMO**EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE SOLOS POR
MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO UTILIZANDO REATOR
ELETROCINÉTICO**

A presente invenção se refere ao processo de extração de elementos terras raras de solos via mineração assistida por campo elétrico. A qual tem por objetivo contribuir para o suprimento à demanda consumidora de terras raras. O consumo dessa matéria-prima é crescente, uma vez que a produção de alguns elementos terras raras não são suficientes para atender a demanda, estando, assim, em uma condição crítica em relação ao suprimento. Sendo assim, de forma alternativa e complementar ao processo convencional de mineração, a mineração assistida por campo elétrico atua como um processo ambientalmente menos impactante. Para isso, a técnica tem como vantagem a possibilidade ser empregada in situ e/ou ex situ, a qual não interfere de forma significativa a logística local, além de poder ser empregada em solos de baixa permeabilidade. Possui baixo custo energético, totalizando ao longo das 240 h de processo em escala de bancada 0,002 US\$ kg⁻¹ de solo. Também apresenta baixo consumo de água e faz uso de reagentes orgânicos biodegradáveis. Assim, a técnica é ambientalmente menos impactante, sem geração de resíduos adicionais, respeitando o ecossistema da região. Tornando-se um método ambiental, técnica, economicamente viável para extração de elementos terras raras.