

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação sequencial alcalina-clorídrica seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de monazita**

## **Studies of hydrometallurgical technologies to rare earths ores: Selective alkaline-hydrochloric leaching of rare earth elements from a monazite concentrate**

**João Victor de Moraes Silva**  
Bolsista PCI, Técnico em Química

**Marisa Nascimento**  
Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

### **Resumo**

Os elementos terras-raras consistem nos lantanídeos da tabela periódica, com adição de escândio e ítrio. Estes elementos possuem grande aplicação tecnológica, e a obtenção dos mesmos é extremamente necessária atualmente. Os minerais contendo tais elementos se encontram frequentemente associados a outros minerais com contaminantes como ferro, que podem prejudicar a purificação dos metais terras-raras posteriormente. Neste trabalho foram testados diferentes parâmetros de lixiviação sequencial alcalina-clorídrica, com o intuito de obter uma extração seletiva de lantânio em relação a ferro. Também foram realizados ensaios de otimização com base na variável que mais influenciou a seletividade lantânio-ferro. Foi utilizado um concentrado monazítico, o qual foi submetido a duas baterias de ensaios de lixiviações sequenciais alcalinas-clorídricas. Na primeira sequência de ensaios foram testados parâmetros de processo com o intuito de determinar quais seriam os maiores influenciadores na seletividade de extração lantânio-ferro. Nestes ensaios foi possível determinar a temperatura de lixiviação como variável a ser estudada na segunda sequência de ensaios de otimização. Nesta sequência, foi determinada a temperatura de 60°C como mais seletiva na extração de lantânio em relação a ferro. Uma análise termodinâmica se faz necessária para explicar o perfil de temperaturas de lixiviação observado nos resultados da otimização, além de uma devida análise econômica do processo.

**Palavras chave:** terras-raras, extração, lixiviação, seletiva.

### **Abstract**

The lanthanides in the periodic table can be defined as rare-earth elements, including yttrium and scandium. These elements have a large technological application, and obtaining them is extremely necessary currently. Minerals containing these elements can be found associates with other minerals containing contaminants like iron, which may impair the purification of rare-earth metals subsequently. In this work, different parameters of alkaline-hydrochloric leaching were tested with the objective of to obtain a selective extraction of lanthanum against iron. After that, optimization assays were realized studying the most influencer parameter in the selective extraction of lanthanum. A monazite concentrate mineral was used in two sequences of alkaline-hydrochloric

leaching. In the first sequence process parameters were tested in order to determine which would be the most influencers in the selective extraction of lanthanum against iron. In these assays the leaching temperature was determined as the variable that would be studied in the second sequence of optimization assays. In this sequence, the temperature of 60°C was determined as most selective in the lanthanum extraction. A thermodynamics analysis can be necessary to explain the temperature profile obtained in the optimization results, besides an economic analysis.

**Key words:** rare-earth elements, extraction, selective, leaching.

## 1. Introdução

Elementos terras-raras consistem nos elementos de número atômico 57 a 71 na tabela periódica, com adição de escândio e ítrio (ABRÃO, 1994). Estes elementos possuem vasta aplicação em materiais de alta tecnologia, amplamente necessários na sociedade atual. Elementos terras-raras são utilizados na fabricação de monitores LCD, celulares e lasers. Cério e lantânio, por exemplo, possuem aplicação em catalisadores automotivos e refino de petróleo, respectivamente.

Tais elementos se encontram em minerais distribuídos na natureza, como a monazita (GUPTA et al., 1992). Esta se trata de um fosfato de elementos terras-raras leves como lantânio, cério, praseodímio, neodímio, e é frequentemente também associada ao contaminante tório. Conforme acontece a exploração mineral no mundo, novos desafios se tornam mais frequentes, como a necessidade de obter elementos de interesse a partir de fontes minerais com teores cada vez mais baixos. Além disso, os elementos terras-raras tendem, muitas vezes, a se encontrar em minerais intercrescidos com outros minerais nem sempre de interesse. Este, por exemplo, é o caso do concentrado monazítico tratado neste trabalho. Assim, surge a demanda de processos químicos cada vez mais seletivos, capazes de extrair o máximo possível de elementos terras-raras, e o mínimo possível de contaminantes.

Um possível processo hidrometalúrgico para obtenção de elementos terras-raras é a lixiviação sequencial alcalina-clorídrica. Este processo se trata de promover o contato do minério a uma solução contendo NaOH, com o intuito de converter os fosfatos de terras-raras insolúveis em hidróxidos. Os hidróxidos, posteriormente, são atacados com solução ácida, de modo a transferir os elementos terras-raras para o licor de lixiviação. A partir desse ponto, são procedidas etapas de purificação dos elementos de interesse. A extração por solventes pode ser utilizada sobre o licor para obtenção dos elementos puros, ou o licor pode ser evaporado para gerar um sólido contendo uma mistura de elementos terras-raras. Quanto mais contaminantes presentes no licor, mais complexo pode ser o processo de separação. Por isso, é extremamente necessário que o licor de lixiviação esteja o mais pobre possível em elementos contaminantes, como o ferro.

## 1. Objetivo

Testar diferentes parâmetros de ensaios de lixiviação sequencial alcalina-clorídrica para um concentrado monazítico com altos teores de ferro, com o intuito de obter maiores percentuais de elementos terras-raras no licor de lixiviação e menores percentuais de ferro. Além disso, determinar as variáveis mais significativas no processo, e otimizá-las para obter uma maior seletividade de extração de elementos terras-raras em relação ao ferro.

## 2. Material e Métodos

Foram realizados dois conjuntos de ensaios de lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica.

### Primeira bateria de ensaios

Nos primeiros ensaios, foram variados os seguintes parâmetros apresentados na tabela 1:

Tabela 1. Parâmetros estudados na primeira lixiviação alcalina.

Teste	Volume de solução alcalina (mL)	Tempo de lixiviação (h)	Temperatura (°C)	Concentração de base (% m/v)	Agitação (rpm)
1	300	4	200	50	500
2	300	4	100	70	300
3	300	2	200	50	300
4	150	4	100	50	500
5	300	2	100	70	500
6	150	2	200	70	500
7	150	4	200	70	300
8	150	2	100	50	300

A primeira lixiviação alcalina foi realizada sob pressão, em uma autoclave de Inconel (marca PARR, modelo 4530) ligada a um controlador de temperatura e agitação (marca PARR, modelo 4848). Foi utilizada uma manta para aquecimento (marca PARR). 30,0 g de um concentrado monazítico foram pesados em balança de prato aberto (marca BEL) e transferidos para um copo de Teflon contendo a solução preparada de NaOH (marca VETEC) na concentração determinada pelo teste em questão. Posteriormente, a lixiviação sob pressão foi realizada respeitando-se os parâmetros de cada teste mostrados na tabela 1.

Após o término da lixiviação em cada teste, a suspensão foi filtrada a vácuo com auxílio de funil de Büchner e kitasato. Obteve-se, assim, um licor no kitasato, que foi armazenado, e um sólido retido no filtro. Este sólido foi lavado com água destilada, seco em estufa (marca ODONTOBRAS) por 24h a 60°C, e pesado na mesma balança de prato aberto utilizada inicialmente. O resíduo sólido foi analisado em espectrômetro de fluorescência de raios X (marca AXIOS).

Os ensaios de lixiviação clorídrica foram realizados com 10,0 g de resíduo sólido obtido ao fim da lixiviação alcalina. Esta massa de resíduo foi adicionada a um béquer contendo 90 mL de solução de HCl 1 mol/L, e a lixiviação foi iniciada e mantida a temperatura ambiente (25°C) por 3h. A agitação a 300 rpm foi providenciada por agitador magnético (marca IKA). O procedimento de separação de licor e resíduo sólido foi o mesmo realizado na etapa de lixiviação alcalina, utilizando-se 90 mL de água destilada para lavagem do sólido retido no filtro. Estes parâmetros foram constantes para todos os testes. O resíduo sólido obtido foi analisado no mesmo equipamento FRX utilizado anteriormente, e a amostra mãe (concentrado monazítico) também foi analisada.

### Segunda bateria de ensaios

A segunda lixiviação alcalina foi realizada também em uma autoclave de Inconel (marca PARR, modelo 4530) que foi acoplada a um controlador de temperatura e agitação (marca PARR, modelo 4842) e à mesma manta utilizada anteriormente (marca PARR). Os parâmetros utilizados foram os apresentados na tabela 2:

Tabela 2. Parâmetros estudados na segunda lixiviação alcalina.

Teste	Temperatura de lixiviação alcalina (°C)
1	25
2	40
3	60
4	80
5	100

Para todos os testes foram utilizados 30,0g de concentrado monazítico, 300 mL de solução lixivante de NaOH 50% (m/v) (marca VETEC), 300 rpm de agitação e um período de 4 horas de lixiviação. Após o término da lixiviação, os mesmos procedimentos da primeira lixiviação alcalina foram realizados, utilizando 100 mL de água destilada para a lavagem de resíduo sólido retido no filtro.

Cada resíduo sólido obtido na lixiviação alcalina foi submetido a uma lixiviação clorídrica, seguindo os mesmos parâmetros e procedimentos das lixiviações clorídricas realizadas na primeira bateria de ensaios. Por fim, todos os resíduos sólidos e o concentrado monazítico foram analisados no mesmo equipamento de FRX utilizado anteriormente.

### **3. Resultados e Discussão**

Ensaio de difração de raios-X realizados no concentrado monazítico utilizado na primeira lixiviação alcalina mostraram que o ferro se encontrava presente em fases minerais como magnetita, goetita e hematita. Já os elementos terras-raras se encontravam principalmente na forma de monazita (NASCIMENTO et al., 2019). Nas duas amostras-mãe foram realizados ensaios de fluorescência de raios-X (Axios), de modo a determinar a composição química das mesmas. A tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a composição da amostra-mãe utilizada na primeira lixiviação alcalina (de 100 a 200°C).

Tabela 3. Composição química (em %) do concentrado mineral de monazita utilizado na primeira lixiviação alcalina.

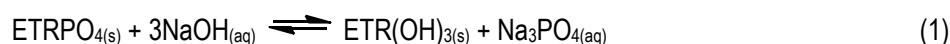
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ThO<sub>2</sub></b>
0,22	0,67	0,56	4,50	3,20	0,20	5,00	0,14	0,76	0,34	0,34
<b>MnO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>SrO</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>BaO</b>	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>	<b>S</b>
3,30	57,00	0,31	0,30	3,90	6,70	0,87	0,17	0,69	0,24	1,90

Chama-se atenção para o alto teor de ferro. O lantânio foi usado como referência por ser o elemento terra-rara em maior percentual nesta amostra. Para esta bateria de ensaios, após realizar a lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica foram obtidos os seguintes resultados para o percentual de extração global de ferro e lantânio:

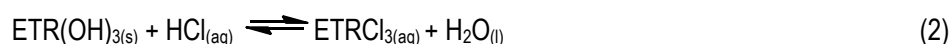
Tabela 4. Percentuais de extração globais.

Teste	Extração de Fe (%)	Extração de La (%)
1	22,64	52,34
2	9,62	74,43
3	29,36	72,99
4	7,45	74,00
5	8,71	77,34
6	36,46	25,77
7	35,11	36,38
8	4,01	72,70

Durante a lixiviação alcalina, é esperado que ocorra a transformação dos fosfatos de terras-raras (ETRPO<sub>4</sub>, insolúveis em água) presentes na monazita em hidróxidos de terras-raras (ETR(OH)<sub>3</sub> igualmente insolúveis em água pura, porém, solúveis em soluções ácidas) segundo a seguinte reação 1:



Posteriormente, a lixiviação clorídrica gera a seguinte reação 2:



Isso explica a forma com que ocorre a lixiviação dos elementos terras-raras por este método.

O grupo de trabalho realizou uma análise estatística dos resultados e, ao analisar os dados, foi possível perceber que a variável mais significativa no ensaio foi a temperatura de lixiviação e, também, um indicativo de que a diminuição de temperatura de lixiviação poderia aumentar a extração de lantânio sem aumentar a extração de ferro. Isto também pode ser percebido ao notar que na tabela 4, de percentuais de extração globais, os testes com maior percentual de extração de lantânio e menor percentual de extração de ferro, isto é, os testes mais seletivos, foram os 2, 4, 5 e 8, ou seja, os testes com menor temperatura de lixiviação (realizados a 100°C).

Dessa forma, foram realizados testes de otimização variando-se apenas a temperatura de lixiviação alcalina. Estes foram realizados em uma segunda bateria de ensaios (temperatura variada de 25 a 100°C). A amostra-mãe utilizada nesta fase apresentou a seguinte composição química determinada por FRX (Axios):

Tabela 5. Composição química (%) da amostra-mãe utilizada na segunda bateria de ensaios.

<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ThO<sub>2</sub></b>
0,34	0,58	0,61	3,1	2,7	3,1	2,1	-	1,7	0,21	0,21
<b>MnO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>SrO</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>BaO</b>	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>	<b>S</b>
2,7	47,2	0,23	0,22	2,7	8,4	0,62	0,13	0,49	0,19	1,24

Nota-se que o teor de ferro é bem maior que o de terras-raras, como na amostra-mãe anterior. Para efeito de comparação, o lantânio será mais uma vez usado como referência. Os resultados obtidos são expostos na tabela 6: Tabela 6. Percentuais de extração globais para a segunda bateria de ensaios

<b>Teste</b>	<b>% de extração global</b>	
	<b>Fe</b>	<b>La</b>
1 (25°C)	6,21	25,83
2 (40°C)	0,91	70,00
3 (60°C)	0,00	89,52
4 (80°C)	1,54	78,27
5 (100°C)	4,17	74,15

Percebe-se que o teste 3, realizado a temperatura de 60°C, apresentou maior seletividade de extração de lantânio em relação a ferro. A partir desse ponto, conforme se diminui a temperatura, a extração de lantânio cai e a de ferro passa a aumentar.

Uma possível explicação para os baixos percentuais de extração de ferro durante as lixiviações pode vir da reação 3, que ocorre em extensões extremamente baixas devido à pequena constante de equilíbrio associada (ADAMIAN et al., 2002):



O ferro no concentrado monazítico estudado está presente na forma de hematita, além de outras fases minerais. O óxido férrico, já pouco solúvel, é ainda menos solúvel em condições alcalinas, devido ao deslocamento de equilíbrio sugerido pela reação (3). Na lixiviação ácida é razoável inferir que os hidróxidos de terras-raras sejam mais reativos ao ácido do que os óxidos de ferro, de modo a gerar altos percentuais de extração de lantânio e baixos percentuais de ferro. Dessa forma, é possível pensar que íons de ferro não foram levados em grande extensão para o licor em nenhuma das duas lixiviações, como mostram os resultados obtidos.

#### 4. Conclusão

É possível indicar que, na primeira bateria de ensaios, a variável temperatura de lixiviação alcalina gerou alta influência nos percentuais de extração de lantânio e ferro, o que sugeriu uma possível otimização a ser realizada ao testar a lixiviação alcalina em temperaturas mais baixas. Esta otimização foi atingida conforme são observados os resultados alcançados na segunda bateria de ensaios, na lixiviação alcalina realizada a 60°C. Nesta lixiviação, altos percentuais de extração de lantânio foram obtidos com baixos percentuais de extração de ferro.

Uma análise termodinâmica pode ser necessária para explicar a razão do comportamento de seletividade observado nos ensaios onde, na faixa de temperatura de lixiviação alcalina de 25 a 100°C, o percentual de extração de lantânio aumenta com a diminuição de temperatura até 60°C e, a partir desta, cai com a diminuição de temperatura. A explicação para este fenômeno pode ser abordada em trabalhos futuros, além de devida análise econômica para o processo.

#### 5. Agradecimento

Agradeço à minha supervisora Marisa Nascimento, a todos os colaboradores do CETEM, à família e ao CNPq pela bolsa concedida.

#### 6. Referências Bibliográficas

ABRÃO, ALCÍDIO. Nomenclatura. **Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcídio Abrão**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, p.1, 1994.

ADAMIAN, R. Algumas aplicações dos diagramas Eh-pH. In: ADAMIAN, R.; ALMENDRA, ERICKSSON. **Físico-química: uma aplicação aos materiais**. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002, p.401-429.

GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of Rare Earths**,. 2.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 839p.

NASCIMENTO et al. Modeling of REE and Fe extraction from a concentrate from Araxá (Brazil). **Minerals**, v. 451, p. 1-17, 2019.