

Extração/solubilização de elementos de terras raras contidos em fontes secundárias por meio de sistemas salinos e ácidos

Vanessa Monteiro Ribeiro

Bolsista Capacitação Institucional, Química Industrial, M. Sc.

Ronaldo Luiz C. dos Santos

Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

Resumo

A demanda por elementos de terras raras (ETRs) em razão de suas particularidades químicas e ainda associada ao controle de exportação que aumentou consideravelmente nos últimos anos. Contribuiu significativamente para isso a política adotada pela China a partir de 2010 que restringiu a exportação de produtos desses elementos. O Brasil vem ganhando espaço no cenário mundial no que se refere às reservas desses elementos. No período de 2012-2013 o Brasil, passou a ocupar o segundo lugar como detentor mundial de reservas de OTRs (óxidos de terras raras). Esse estudo vem então investigar a possibilidade de extração/solubilização de ETRs presentes em amostras de poliminerálicas com o objetivo de identificar possibilidades de redução de consumo de reagentes e de energia. Nesse sentido estudou alternativas de solubilização usando sistemas salinos e ácidos. Nos ensaios de *baking*/lixiviação em que se utilizou uma maior quantidade de ácido 500kg de ácido/t de amostra foi possível obter resultados superiores a 80% (Ce) de extração/solubilização. Usando o sistema ácido os melhores resultados foram obtidos com ácido clorídrico a 90°C quando foi atingida a extração máxima de 84,5 para o lantânio e extração média para ETRs leves de 78,26%.

1. Introdução

Os elementos de terras raras são representados pelos lantanídeos, incluindo ítrio e escândio. Encontram-se associados a mais de 160 minerais na forma de óxidos, carbonatos, silicatos e fosfatos, sendo os principais a monazita, a xenotima e a bastnaesita (Abrão, 1994). A monazita é um mineral fosfatado cristalino que apresenta fórmula química $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$. Contém cerca de 70% de óxidos de terras raras. A distribuição de OTR na monazita é constituída por 20-30% Ce_2O_3 , 10-40% La_2O_3 e quantidades, em geral, menores de óxidos de Nd, Sm e Pr. A monazita é composta majoritariamente por terras raras leves, que são as fontes mais abundantes desses elementos na crosta terrestre (Abrão, 1994) (Panda, *et al.* 2014). A extração de ETRs exige, em geral, uma etapa inicial de beneficiamento físico seguido do processamento químico. Esse processamento tradicionalmente é feito através do tratamento ácido, utilizando ácido sulfúrico ou por meio de um tratamento alcalino com soda (Kim, *et al.* 2012). É sabido que o tratamento ácido da monazita depende, principalmente, da razão ácido/minério, da temperatura e da concentração do ácido. Para decompor a monazita por meio do *baking* ácido, o concentrado deve ser aquecido com ácido sulfúrico 98% (utilizando em geral uma razão mássica sólido/líquido~1:1), numa faixa de temperatura entre 200-300°C, por 2 horas. Os elementos de terras-raras (ETRs), após lixiviação com água do material calcinado, transformam-se em sulfatos duplos solúveis (Kim, *et al.*

2012). As argilas de adsorção iônica, por sua vez consistem em cátions de ETRs que estão adsorvidos nas partículas de argilas. Há referências que os cátions de ETRs podem ser removidos por troca iônica com soluções alcalinas. No entanto, minérios dessa natureza apresentam teores baixos (0,02 a 0,1%) p/p em ETRs. Assim, para que se possa obter uma quantidade significativa de ETR grandes quantidades de minério deverão ser tratadas (Lucas *et al.*,2015). Com o intuito de estudar alternativas mais brandas de solubilização/extração de ETRs foram empregados, nesse estudo, diferentes sistemas salinos e ácidos os quais foram comparados com o tratamento de *baking* com H₂SO₄, seguido de lixiviação com água.

2. Objetivos

Esse estudo teve como objetivo investigar alternativas de solubilização/extração de ETRs a partir de amostras secundárias de polimineráls.

3. Material e Métodos

Nos ensaios de *baking*/lixiviação e lixiviação foram utilizadas duas amostras A e B (ditas como contendo elementos de ETRs com teor de aproximadamente 3%). Foram realizados ensaios à temperatura ambiente para o sistema salino e para o sistema ácido. Nesses ensaios a 25°C, foi utilizado um reator de plástico com capacidade para 2L, equipado com um agitador mecânico, dotado de controle digital de velocidade (IKA RW20), que foi mantida constante em 300rpm. Para os ensaios realizados no sistema salino foram adicionados ao reator 200g de amostra, a 1L de solução 1M de (NH₄)₂SO₄ (99% PA) ou de NaCl (95% comercial). Os ensaios do sistema salino foram realizados em pH 5 nas soluções de sulfato e pH 6 nas soluções de cloreto, ou com ajuste de pH em 3,00 com adição de H₂SO₄ 0,1N (para soluções com (NH₄)₂SO₄) e com adição de HCl 0,1N (para soluções com NaCl), com duração de 30 minutos ou 1 hora. Para os ensaios em meio ácido, nessa temperatura, foram adicionados a 200g de amostra 1L de solução 4M de HCl ou de H₂SO₄ ou de HNO₃. Esses ensaios tiveram a duração de 3 horas. Para o sistema ácido (utilizando as mesmas condições em relação à quantidade de amostra, volume e concentração de reagentes, tempo de reação dos testes a 25°C) também foi utilizada a temperatura de 90°C, neste caso os ensaios foram realizados em um reator Pyrex com capacidade para 2L. Esse reator apresentava uma tampa vazada para o acoplamento de termômetro controlador, agitador mecânico com controle de velocidade digital (IKA RW20) e condensador. Nos ensaios de *baking*/lixiviação com água foram realizados em um reator Pyrex com capacidade para 500ml. A calcinação utilizou 100g de amostra, que foi adicionada a 22ml ou 55ml de H₂SO₄ correspondendo respectivamente a (200kg de ácido/t de amostra) e (500kg de ácido/t de amostra). Após a mistura do ácido as amostras formaram pastas com diferentes viscosidades. O material foi mantido em repouso, à temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida o material foi calcinado em mufla, sendo mantido a 250°C durante 3 horas. Após o resfriamento e o material atingir temperatura ambiente a lixiviação com 1L água foi realizada por 1 hora, segundo a metodologia mencionada anteriormente.

Para todos os testes realizados, independentemente do sistema utilizado, ao final da lixiviação o material foi filtrado a vácuo. O resíduo foi, em seguida, lavado com soluções diluídas correspondentes àquelas utilizadas nos

sistemas salinos ou ácidos. Em seguida foram lavadas com água. Em todos os testes foram retiradas duas alíquotas da amostra sólida, antes e após os ensaios, para serem analisados os teores dos elementos das terras-raras.

A composição mineralógica das amostras, com quantificação foi realizada por DRX/ pelo método Rietveld. As análises elementares foram determinadas pelo método de ICP-OES/ICP-MS, tendo sido realizadas pela SCT/COAM/CETEM. Os percentuais de extração foram determinados pela diferença entre o teor de cada um dos ETRs na amostra, antes e após, cada um dos ensaios.

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para a solubilização dos ETRs de fração leve estão representados na Figura 1. Foi possível observar que os percentuais de extração não foram superiores a 15%. Sendo assim pode ser observado que os sistemas salinos (sulfato ou cloreto) apresentaram baixa suscetibilidade de resposta.

Esse fato indica a possibilidade da presença de minerais que possuem comportamento típico de uma argila de adsorção iônica. Estima-se que essa parcela seja da ordem de 15%, compatível com o percentual de extração obtido nos ensaios. Esse resultado é concordante com o que sugeriram Moldoveanu e Papangelakis (2012), (2013), quando utilizaram cátions monovalentes (dentre eles Na^+ e NH_4) em sistemas sulfatos ou cloretos, tendo sido obtidos percentuais de extração da ordem de 10% em amostras com características semelhantes.

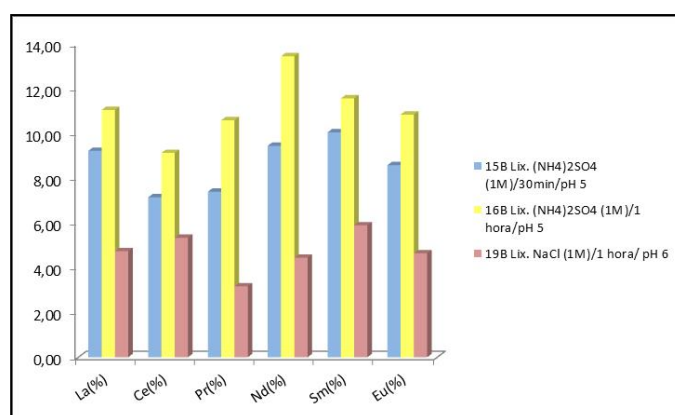


Figura 1. Melhores percentuais de extração/dessorção dos ETRs de fração leve.

Os melhores resultados para solubilização de ETRs fração leve foram representados na Figura 2. Na Figura 2 (1) refere-se a ensaios realizados com 200kg de ácido/ t de amostra e (2) aos ensaios com 500kg de ácido/ t de amostra. Da Figura 2 observou-se que a melhor resposta de solubilização foi obtida para a amostra A, quando se utilizou aumentou a quantidade de ácido 200kg para 500kg/t de amostra. Os percentuais de extração/solubilização dos elementos de fração leve nessas condições foram: Pr (79,8%), Nd (79,11%), Sm (73,9%) e Eu (73,15%), aproximando-os das extrações máximas calculadas para La (79,3%) e Ce (80,7%).

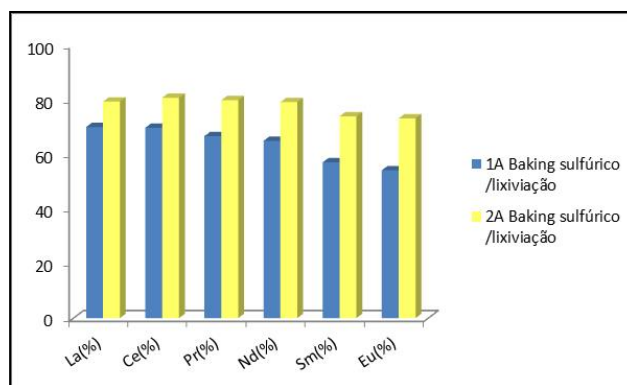


Figura 2. Melhores percentuais de extração/solubilização para ETRs fração leve. (1) ensaios realizados com 200kg de ácido/t de amostra; (2) ensaios realizados com 500kg/t de amostra.

O efeito positivo do aumento de quantidade de ácido na etapa de *baking* ficou evidente também para os ETR(P) nos ensaios realizados com a amostra A, com máximos de extração de 72% (Gd). A composição mineralógica simplificada das amostras utilizadas nesse estudo encontra-se destacada na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Composição mineralógica simplificada das amostras, com quantificação por DRX/ pelo método Rietveld (%massa).

Amostra	Σ (minérios de ferro)	Carbonato de fluorapatita	Monazita
A	36,8	5,2	3
B	36,2	30,9	3,1

Uma comparação da composição mineralógica das amostras A e B mostra um maior percentual de carbonato de fluorapatita na amostra B (30,9% em massa) do que aquele presente na amostra A (5,2% em massa). Esse fato pode ter ocasionado um efeito negativo na extração/solubilização de monazita presente na amostra B. Na Figura 3 foi representado o perfil de extração através da composição mineralógica das amostras, onde (3) representa os ensaios com 200kg de ácido/t de amostra e (4) ensaios com 500kg/t de amostra.

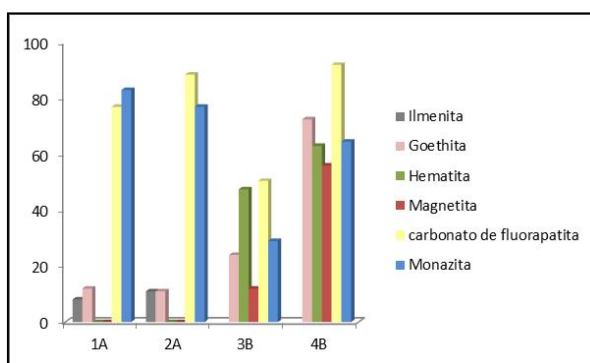


Figura 3. Perfil de extração através da composição mineralógica das amostras A e B.

O difratograma da Figura 4, mostra a presença de picos que são referentes à formação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como um dos resultados da reação entre o carbonato de fluorapatita e o ácido sulfúrico. Foi possível calcular para o ensaio com menor quantidade de ácido (1A) a extração/solubilização de carbonato de fluorapatita que foi de aproximadamente 77% e de 83% para monazita.

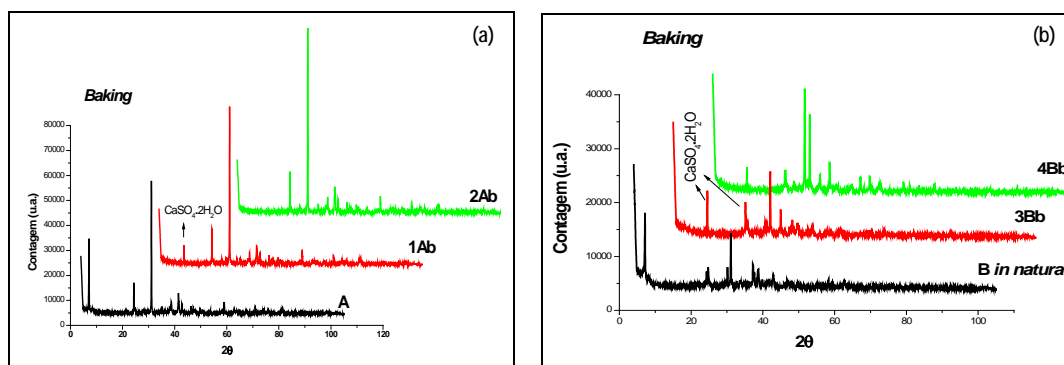


Figura 4. Difratoograma da amostra A (a) e B (b) após ensaio de *baking*/lixiviação.

Além da presença do carbonato de fluorapatita espécies minerais de ferro nas condições utilizadas nesse ensaio favorecem a competição pelo ácido na etapa de *baking*. Esses fatos ocasionaram um maior consumo de ácido por essas espécies e, portanto um menor percentual de extração da monazita na amostra B, quando se observou o efeito negativo ocasionado pela presença de carbonato de fluorapatita em teores mais elevados. Na Figura 4, foi possível observar a presença de picos referentes à gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A comparação da composição mineralógica antes e após a etapa de *baking*/lixiviação indicou que os percentuais de extração/solubilização de carbonato de fluorapatita para essa amostra atingiu 50% no ensaio 3B e 92% no ensaio 4B, respectivamente. Nos mesmos ensaios a extração/solubilização de monazita foi de 29,0% e 64,5%, mostrando os efeitos do consumo do ácido por aquelas espécies.

A lixiviação com o sistema sulfúrico mostrou percentuais de extração mais significativos para a amostra B, quando os ensaios foram realizados a 90°C. Esse efeito se repetiu tanto para ETRs de fração leve, com percentuais entre 50% (La) e 62% (Ce), quanto para fração pesada com percentuais entre 58,7% (Gd) e 64,76% (Lu). O tratamento de dados (inicial e final) da composição mineralógica das amostras, com quantificação realizada por DRX/ pelo método Rietveld, permitiu calcular os percentuais médios de extração/solubilização de monazita sendo os mais significativos quando os ensaios foram realizados a 90°C, correspondendo a 74,2% para a amostra B e 67% para amostra A.

Para o sistema nítrico, o efeito do aumento de temperatura foi positivo na amostra A para os elementos da fração leve, com extração/solubilização de 29,3% para o lantânio nos ensaios a 25°C e de 67% (La) na temperatura de 90°C. Para os da fração pesada os resultados de extração/solubilização foi 28,7% para o gadolínio a 25°C e 49,4% (Gd) na temperatura de 90°C. Os ETRs presentes na amostra B apresentaram pequenos percentuais de recuperação para fração pesada, nunca ultrapassando 30% de extração, da mesma forma que os de fração leve.

Os resultados de extração/solubilização no sistema clorídrico, Figura 5, foram considerados bastante promissores para ETRs de fração leve presente na amostra B, atingindo máximos de 84,5% (La), 82,7% (Ce), 80% (Pr), 78,3% (Nd), 72,9% (Sm) e 71,2% (Eu), sendo esses resultados obtidos a 90°C. Os ETRs de fração pesada presentes na amostra B apresentaram perfil semelhante de extração, com maiores resultados obtidos na temperatura de 90°C, sendo o menor percentual obtido para o Er (54,5%) e o maior para o Gd (73,5%). Para a

amostra A os percentuais de extração dos ETRs da fração leve não ultrapassou 63% quando se utilizou a temperatura de 90°C, sendo este resultado obtido para o lantânio.

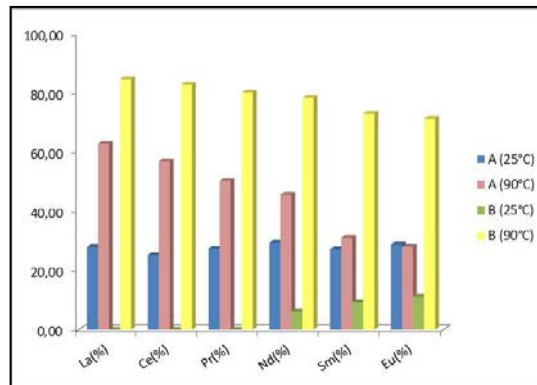


Figura 5. Percentuais de extração das amostras A e B para o sistema ácido clorídrico.

Na Figura 6 estão representados os perfis mais significativos de solubilização obtidos após o tratamento de dados da composição mineralógica das amostras.

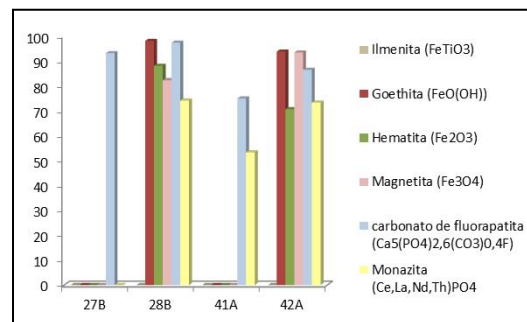


Figura 6. Perfil de extração através da composição mineralógica das amostras A e B.

O histograma permite observar percentuais de solubilização da monazita superiores a 70% para as amostras A e B nos ensaios realizados a 90°C. O sistema clorídrico mostrou-se o mais vantajoso quando comparado aos sistemas sulfúrico e nítrico na temperatura de 90°C para solubilização de ETRs de fração leve e pesada principalmente para a amostra B.

4. Conclusões

- ✓ Os sistemas salinos (sulfato ou cloreto) utilizados nos ensaios com a amostra A e B, apresentaram baixa suscetibilidade de resposta, com 15% de solubilização de ETRs, indicando a possibilidade da presença de minerais que possuem comportamento típico de uma argila de adsorção iônica.
- ✓ Para os ensaios de *baking*/lixiviação realizados para as amostras A e B observou-se que a melhor resposta para esse sistema foi obtida para a amostra A quando se utilizou a maior quantidade de ácido 500kg/t de amostra, com percentual médio de extração de 78%.
- ✓ Através da composição mineralógica das amostras A e B foi observar que o percentual de carbonato de fluorapatita para amostra B foi praticamente seis vezes maior do que ao presente na amostra A, ocasionado um efeito negativo na extração/solubilização de monazita presente na amostra B. A

presença do carbonato de fluorapatita (30,9%) levou a formação de espécies competidoras ocasionando um maior consumo de ácido em detrimento da solubilização da monazita.

- ✓ No sistema sulfúrico os percentuais mais significativos de extração foram obtidos para amostra B quando os ensaios foram realizados a 90°C tanto para ETRs de fração leve, atingindo percentuais entre 50% (La) e 62% (Ce), quanto para fração pesada com percentuais entre 58,7% (Gd) e 64,76% (Lu).
- ✓ Por meio do tratamento de dados da composição mineralógica das amostras, foram obtidos os percentuais de extração/solubilização de monazita no sistema nítrico sendo o resultado mais significativo para a amostra A com 57% a 25°C e 67% a 90°C.
- ✓ Em termos de suscetibilidade de solubilização das amostras A e B, foi possível observar que o sistema HCl (4M), a 90°C, apresentou um desempenho superior aos demais sistemas ácidos testados, a saber: HNO₃(4M, a 25 e 90°C) e H₂SO₄ (4M, a 25 e 90°C). O sistema clorídrico apresentou percentuais de extração para a amostra B a 90°C, sendo as extrações mais elevadas para La 84,5% e Ce 82,7%, o mesmo perfil foi observado para os demais elementos.

5. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela utilização das instalações; ao SCT/COAM/CETEM pelas análises; ao orientador Ronaldo Luiz C. dos Santos; aos pesquisadores Ysrael Marrero Vera e Luiz Carlos Bertolino; ao técnico Vinicius Souza Ribeiro e à estagiária Juliana Oliveira Duarte.

6. Referências Bibliográficas

- ABRÃO, ALCÍDIO. **Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcidio Abrão**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. **Hydrometallurgy**, vol. 117-118, p 71-78, 2012.
- MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. **Hydrometallurgy**, vol. 131-132, p 158-166, 2013.
- KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**, vol. 113-114, pág. 67-78, 2012.
- LUCAS, J.; LUCAS, P.; MERCIER, T. L.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. G. **Rare earth: science, technology, production and use**, 2015.
- PANDA, R.; K. ARCHANA; JHA, M. K.; KUMAR, V.; KUMAR, J. R.; LEE, J. Y. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 2035-2042, 2014.