

# ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA BRASILEIRA

## STUDY OF RARE EARTHS EXTRACTION FROM BRAZILIAN MONAZITE

**Matheus Martins Pacheco Faria**

Aluno de Graduação de Engenharia Química 6º período, Universidade Federal  
do Rio de Janeiro - UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Outubro de 2016 a Julho de 2017  
mfaria@cetem.gov.br

**Marisa Nascimento**

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.  
marisa@cetem.gov.br

### RESUMO

Neste trabalho, teve como objetivo determinar quais variáveis podem estar influenciando, positiva ou negativamente, para as concentrações dos íons contaminantes Fe e Th em licores originados do tratamento de baking ácido seguido de lixiviação aquosa de um pré-concentrado mineral, contendo monazita como principal carreador de TR e Th, além de Fe, contido nas fases principais goethita e hematita. Os ensaios foram realizados utilizando um planejamento do tipo Plackett-Burman, totalizando oito testes, com condições previamente estabelecidas, adicionando-se duas réplicas. Os resultados mostraram boas extrações para TR e Th. Para TR, as variáveis temperatura de baking, tempo de lixiviação e razão ácido/amostra foram as mais importantes do processo. No entanto a análise estatística, para determinação das variáveis que influenciaram na extração do Th, não puderam ser determinadas, pois as extrações foram máximas para todos os testes. Para o elemento Fe foi possível verificar que algumas variáveis investigadas, nos níveis estabelecidos, influenciaram na seletividade da rota para a extração das TR, sendo estas, temperatura de baking, tempo de lixiviação e razão ácido/amostra. Estudos futuros estão sendo planejados para a otimização dessa rota estudada.

**Palavras-chave:** monazita, lixiviação, hidrometalurgia, terras-raras.

### ABSTRACT

In this work, the study was based on determining which variables may be influencing, positively or negatively, for the concentrations of contaminants ions Fe and Th in liquors originated from acid baking treatment, followed by a pre-concentrated mineral aqueous leaching, which contains monazite as the principal carrier of RE and Th, besides Fe, restrained in the main phases goethite and hematite. The tests were performed based on a Plackett-Burman plan design, totaling eight tests, with previously established conditions, adding two replicates. The results showed good extractions for RE and Th. For RE, the variables baking temperature, leaching time and acid/sample ratio were the most important for the process. However, the statistical analysis for the determination of the variables which have influenced the Th extraction were not able to be determined, since the extractions were maximum for all tests. For the Fe element, it was possible to verify that some investigated variables, at established levels, have influenced at the selectivity of the route for the RE extraction, which were, baking temperature, leaching time and acid/sample ratio. Future studies are being planned for the optimization of the studied route.

**Key-words:** monazite, leaching, hydrometallurgy, rareearths.

## 1. INTRODUÇÃO

Existem duas rotas hidrometalúrgicas importantes para a produção de terras-raras (TR) a partir de minérios fosfatados, uma que trata do ataque químico de uma monazita por  $H_2SO_4$ , e uma segunda por NaOH,  $CaCO_3$  ou uma mistura alcalina. Neste trabalho, tratou-se apenas da rota ácida, ou seja, ataque químico de uma monazita por  $H_2SO_4$ . Os elementos ferro (Fe) e tório (Th) são contaminantes comuns que, uma vez existentes nos licores de lixiviação, devem ser removidos antecipadamente à etapa de separação das TR. Extração por solventes, precipitação e adsorção são operações unitárias hidrometalúrgicas comuns, que podem ser usadas com esse objetivo (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

De uma maneira geral, na rota ácida, as TR e o Th presentes nas mesmas fases minerais são convertidos para sulfatos por banking ácido. Por causa de sua extrema estabilidade, esses minerais não são facilmente atacados por ácidos ou bases (Lapidus & Doyle, 2015) necessitando de condições extremas de extração, o que desencadeia a extração conjunta desses elementos. O Th, já nesta primeira etapa, consome parte do ácido requerido, indo para o licor. A remoção do Th do licor, originado da extração de TR, apresenta-se extremamente necessária principalmente devido à natureza radioativa do elemento Th nos minerais que contém TR (Habashi, 2013).

Ademais, em alguns depósitos minerais, a monazita pode ocorrer disseminada conjuntamente com fases minerais de Fe, como por exemplo, hematita e goetita. Quando as características minerais da amostra permitem, as fases minerais contendo Fe podem ser separadas por flotação, em muitos casos do tipo reversa. E, então, os rejeitos dessa operação são concentrados minerais de TR que posteriormente são direcionados às etapas hidrometalúrgicas (Li & Yang, 2014). No entanto, em alguns casos, os processos de concentração mineral não são capazes de liberar os minerais de TR de outras fases minerais contendo Fe devido à complexidade de suas mineralogias.

A remoção de Fe dos licores de lixiviação requer grandes quantidades de reagentes tais como óxidos, carbonatos ou hidróxidos de cálcio. Além disso, o descarte desses precipitados de Fe pode elevar os custos de processamento podendo inclusive afetar a viabilidade econômica do projeto. Assim, é de suma importância no estudo da extração de TR o controle das fases minerais contendo Fe.

Dentro desse aspecto, o controle das variáveis de lixiviação pode auxiliar em uma recuperação seletiva das TR frente ao Fe e ao Th.

## 2. OBJETIVO

Neste trabalho, procurou-se determinar quais variáveis podem estar influenciando para um aumento da concentração dos íons Fe e Th em licores originados da extração de TR, a partir da monazita, pelo processo de baking ácido.

## 3. METODOLOGIA

As fases minerais presentes na amostra original foram caracterizadas por difração de raios-X e mostrou que os minerais principais são a barita, goethita, hematita, monazita, além de quartzo e magnetita (Neumann *et. al.*, 2015). Os mesmos autores verificaram a característica da amostra de apresentar baixa liberação. Para os testes, foi utilizado um pré-concentrado dessa amostra de minério de monazita produzido por operações de concentração mineral por Silva & Matiolo (2016). A composição química desse pré-concentrado, obtida por fluorescência de raios-X (FRX, Panalytical, Modelo AXIOS), é mostrada na Tabela 1. Os teores de enxofre foram determinados por analisador LECO-SC 632.

Verifica-se que o pré-concentrado apresenta um % total de TR em torno de 2,73%, prevalecendo as TR leves La, Ce, Nd e Pr. O elemento Th encontra-se na amostra em uma concentração de 0,34 %.

Embora a amostra original tenha recebido tratamento anterior de concentração mineral, o Fe ainda se apresenta em valores percentuais que podem afetar efetivamente o consumo de ácido durante o baking. O Fe é o contaminante principal, sendo 57% da composição química.

**Tabela 1:** Composição química (em % base óxido) do pré-concentrado, obtida por fluorescência de raios-X (FRX).

<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</b>	<b>Zr<sub>2</sub>O</b>	<b>Ce<sub>2</sub>O</b>	<b>PbO</b>	<b>ThO<sub>2</sub></b>
0,22	0,67	0,56	4,50	3,20	0,20	4,00	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

Os ensaios da rota ácida, foram realizados utilizando um planejamento de experimentos do tipo Plackett-Burman, com um total de oito testes adicionado a duas réplicas referentes aos testes 6 e 7. Amostras de aproximadamente 100g do pré-concentrado foram submetidas a um baking ácido em forno mufla em condições estabelecidas na Tabela 2, seguido de lixiviação aquosa em temperaturas pré-determinadas. Após filtragem a amostra foi lavada com água deionizada. Os resíduos sólidos finais foram secos em estufa à 60°C por 3h, pulverizados em pulverizador de disco para que atingissem granulometria inferior à 106µm e, então, analisados por fluorescência de raios-X para verificação dos % extraídos dos elementos investigados.

**Tabela 2:** Planejamento de ensaios de baking ácido.

	<b>Ácido/ Amostr a (t/t)</b>	<b>Tempo de Forno (h)</b>	<b>Temp. do Forno (°C)</b>	<b>Tempo Lixiviação (h)</b>	<b>Temp. Lixiviação (°C)</b>	<b>H<sub>2</sub>O/ Amostra Lixiviação (t/t)</b>	<b>H<sub>2</sub>O/Amostra Lavagem (t/t)</b>
<b>Teste 1</b>	1,2/1,0	3,0	350	0,5	80,0	2,0/1,0	2,0/1,0
<b>Teste 2</b>	1,2/1,0	3,0	250	2,0	25,0	2,0/1,0	3,0/1,0
<b>Teste 3</b>	1,2/1,0	1,0	350	0,5	25,0	3,0/1,0	3,0/1,0
<b>Teste 4</b>	0,8/1,0	3,0	250	0,5	80,0	3,0/1,0	3,0/1,0
<b>Teste 5</b>	1,2/1,0	1,0	250	2,0	80,0	3,0/1,0	2,0/1,0
<b>Teste 6</b>	0,8/1,0	1,0	350	2,0	80,0	2,0/1,0	3,0/1,0
<b>Teste 7</b>	0,8/1,0	3,0	350	2,0	25,0	3,0/1,0	2,0/1,0
<b>Teste 8</b>	0,8/1,0	1,0	250	0,5	25,0	2,0/1,0	2,0/1,0

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

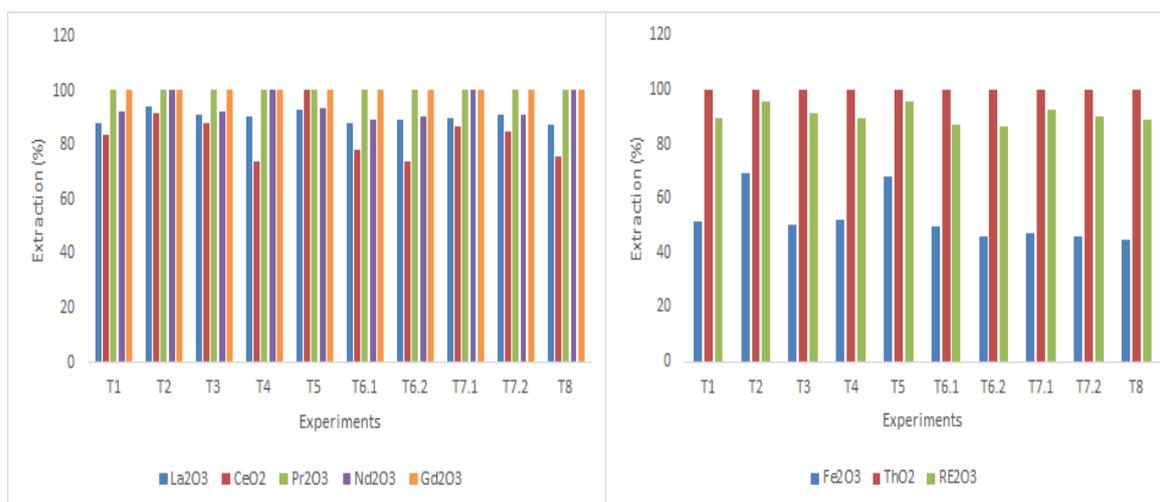
Os resultados de extração são apresentados nas Figuras 1 e 2. Frente aos resultados obtidos, é evidente o sucesso da rota ácida quanto à extração das TR, cujos percentuais de extração variaram entre 70% e 100%, aproximadamente. Por se apresentar na mesma fase mineral, o Th, um dos principais contaminantes estudados, também apresenta alto teor de extração, todos em torno de 100%. O Th e as TR presentes nas mesmas fases minerais são convertidos a sulfatos no baking sulfúrico. O Th, então, já nesta etapa, consome parte do ácido requerido, indo para o licor. Sendo assim, dentro das condições experimentais propostas, a seletividade quanto à separação do Th parece ser de difícil viabilidade, uma vez que para todos os testes realizados,

incluindo-se as réplicas, o percentual de extração do Th foi máxima, necessitando então de uma reavaliação da rota ou mesmo de tratamentos posteriores para a devida separação desse elemento presente no licor.

Quanto à extração do Fe, dentro das condições propostas, os valores de extração se mostraram menores (Figura 2), variando entre 45% e 70%. Isso poderia indicar uma possível seletividade frente às TR pelo controle das variáveis operacionais.

Nas Figuras 3 e 4 são mostrados os diagramas de Pareto para investigação das variáveis de processo sobre a variável %TR e da razão %TR/%Fe. O elemento Th, por apresentar os mesmos valores de extração máxima para todos os testes, não apresenta variância estatística e por esse motivo não foi possível o levantamento do diagrama de Pareto. Assim, supõe-se que, dentre as condições propostas, as variáveis que beneficiarem a extração de TR, beneficiarão concomitantemente a remoção de Th, sendo então necessários estudos futuros tanto em outras condições operacionais na rota proposta, quanto para novas operações hidrometalúrgicas com esse mesmo objetivo.

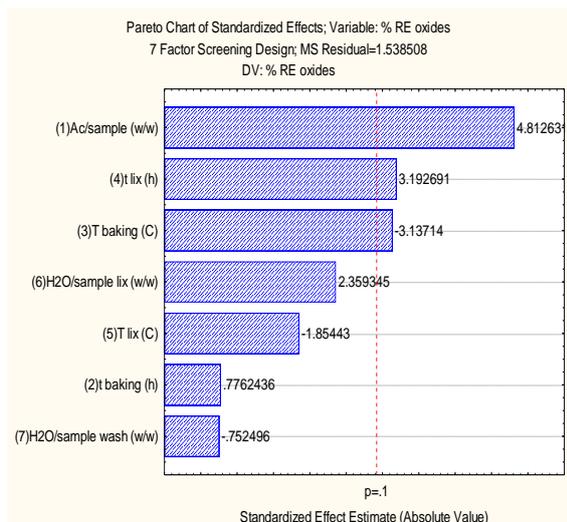
É possível verificar na Figura 3 que a razão ácido/amostra, utilizada na etapa de baking é a variável mais importante do processo para a extração das TR (com 90% de significância estatística). Também temos o tempo de lixiviação como variável significativa para o processo de liberação dos sulfatos de TR convertidos. Para a liberação das TR ainda se destaca a significância da Temperatura do Baking, que neste caso, tem efeito negativo, ou seja, um aumento da temperatura do forno tenderia, em uma avaliação preliminar, a atrapalhar a liberação das TR para o licor de lixiviação.



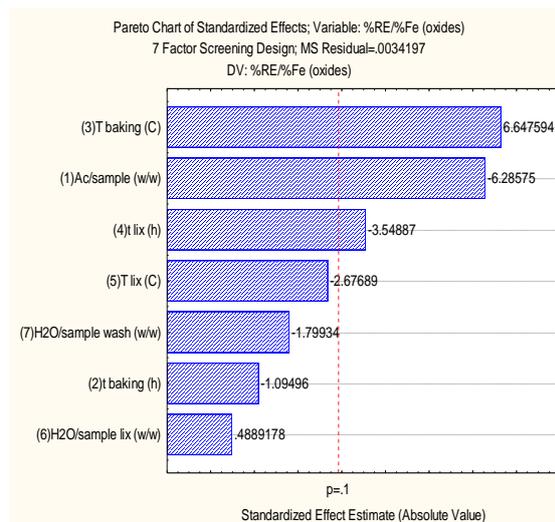
**Figura 1:** Resultados de extração de TR para rota ácida.

**Figura 2:** Resultados de extração de Fe, Th e TR totais para rota ácida.

Tratando-se da remoção de Fe, é mostrado na Figura 4 que dentro das variáveis propostas, três delas influenciam para aumentar a razão %TR/%Fe, ou seja, para aumentar a remoção de TR e/ou diminuir a quantidade de contaminante (Fe) presente no licor de extração. Dentre as variáveis que mais influenciam significativamente cita-se a temperatura do baking, a razão ácido/amostra e tempo de lixiviação (com 90% de confiança estatística). Assim, essa razão aumenta com o aumento da temperatura de baking, ou com a redução da quantidade de ácido, ou mesmo com a redução do tempo de lixiviação.



**Figura 3:** Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função do % de TR extraídas no banking ácido.



**Figura 4:** Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função da razão entre % de TR por % de Fe extraído no banking ácido.

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, é notória a viabilidade técnica da rota ácida na extração de TR de um pré-concentrado mineral contendo monazita. Ademais, essa rota, embora não apresente seletividade na extração do Th frente às TR, apresenta certa seletividade na remoção do Fe do licor.

Pelos resultados apresentados para Th, dentre as condições propostas, é possível citar como hipótese que as variáveis que beneficiaram a extração de TR provavelmente beneficiaram concomitantemente a remoção de Th, sendo então necessários estudos futuros tanto sobre outras condições operacionais na rota proposta quanto para novas operações hidrometalúrgicas com o objetivo de remoção desse elemento.

No caso do Fe foi possível verificar que algumas variáveis investigadas, nos níveis estabelecidos, influenciaram a seletividade da rota para a extração das TR, sendo estas, temperatura de baking, tempo de lixiviação e razão ácido/amostra.

Estudos estão sendo realizados com uma rota alcalina para a verificação das variáveis de processo frente aos mesmos contaminantes. Além disso, estudos futuros estão sendo planejados para a otimização dessa rota estudada.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família por todo apoio prestado ao longo da minha jornada, ao CNPq pelo auxílio financeiro. Ademais, agradeço, à minha orientadora, Marisa Nascimento por todo conhecimento transmitido, ao Pedro Henrique Rocha, parceiro de laboratório e a todos os contribuintes do CETEM que me auxiliaram.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. CRC press, NY, USA, 2005.
- HABASHI, F. Extractive metallurgy of rare earths. Canadian Metallurgical Quarterly, vol 52, n. 3, p. 224-233, 2013.
- LAPIDUS, G. T., DOYLE, F. M. Seletive thorium and uranium extraction from monazite II: Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. Hydrometallurgy, v.155, p. 161-167, 2015.

- LI, L. Z. AND YANG, X. China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos Island, Greece, 4-7, p.28-39, September 2014.
- NEUMANN, R., MEDEIROS, E. B. Comprehensive mineralogical and technological characterization of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. International Journal of Mineral Processing, vol. 144, 2015.
- SILVA, M. C. N., MATIOLO, E. Estudo de concentração de monazita em uma amostra de um carbonato friável brasileiro, Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, RJ, 2016.