

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Extração seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de monazita**

## **Studies of hydrometallurgical technologies to rare earths ores: Selective extraction 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**

Elementos terras-raras podem ser definidos como os lantanídeos, incluindo ítrio e escândio. Esses elementos possuem grande aplicação tecnológica devido às suas propriedades físicas e químicas particulares. Dentre outras possibilidades, tais elementos podem ser encontrados na natureza na forma dos minerais monazita e xenotima. O presente trabalho visa testar melhores condições para o processo de extração de elementos terras-raras, de modo a obter um maior percentual de terras raras no licor de lixiviação, e um percentual menor de contaminantes. O concentrado mineral monazítico estudado possui um alto teor de ferro em sua composição, fazendo com que este metal seja um dos principais contaminantes. A presença do ferro em altas quantidades pode ocasionar um alto consumo de reagente, o que não é desejável, já que isso pode tornar o processo caro, ineficiente e pouco sustentável. As fases minerais de ferro e metais terras-raras se encontram intercrescidas no concentrado, dificultando a separação física dos mesmos. As etapas de extração de terras-raras estudadas serão o baking ácido e a posterior lixiviação. Neste trabalho, foram realizados oito testes, onde são estudadas as variáveis: proporção ácido-amostra, tempo de forno, temperatura de forno, tempo de lixiviação, temperatura de lixiviação e proporção água-amostra na lixiviação. Os resultados obtidos foram satisfatórios no sentido de que pode-se perceber certo grau de seletividade de extração de lantânio frente ao ferro em determinadas condições de ensaio. Isso mostra a possibilidade de otimização do processo em pesquisas posteriores. Vale ressaltar que lantânio foi usado como referência devido à sua presença em maior quantidade na amostra, quando comparada aos outros elementos terras-raras presentes.

Palavras chave: terras-raras, extração, lixiviação, seletividade.

## **Abstract**

Rare-earth elements can be defined as the lanthanides, including yttrium and scandium. These elements have large technological application due to their particular physical and chemical properties. Among others possibilities, such elements can be found in nature in the form of the minerals monazite and xenotime. This work has the objective of testing better conditions for the extraction process of rare-earth elements, obtaining a higher percentage of rare-earth elements in the leaching liquor, and a lesser percentage of contaminants. The monazitic concentrated mineral studied here has high content of iron in its composition, and it makes this metal one of the principal contaminants. Iron, in high amounts, can generate a high reagent consumption, which is not desired, because this can lead to an expensive and inefficient process. The mineral phases of iron and rare-earth metals are intergrown in the concentrate, and it makes the physical separation a hard operation. The stages of rare-earth elements extraction studied in this work will be sulfuric acid baking and leaching. In this work, were done eight tests, where the variables studied were: acid/ sample proportion, oven time, oven temperature, and water/sample proportion in leaching. The results obtained were satisfactory because certain selectivity in the extraction percentage of lanthanum in relation to iron can be perceived in determined assay conditions. It shows the possibility of optimization of the process in next researches. The motivation for using lanthanum as a reference was the fact that this element is present in the sample in greater quantity when compared to other rare-earth elements.

Key words: rare-earth elements, extraction, selectivity, leaching

### **1. Introdução**

Na tabela periódica os elementos de número atômico 57 a 71 representam os chamados elementos terras-raras, além do ítrio e escândio (Abrão, 1994). Tais elementos possuem importante aplicação tecnológica e podem ser usados em refino de petróleo, como o lantânio, e também na produção de celulares, como o disprosio, por exemplo. Os elementos de terras-raras são distribuídos na natureza sob a forma de minerais como, por exemplo, a monazita, a xenotima, e a bastnaesita (Gupta e Krishnamurthy, 1992). A monazita consiste em um mineral fosfatado de terras-raras leves, em maior parte (La, Ce, Pr e Nd) e tório. Já a xenotima pode ser classificada como um fosfato de ítrio (Y), contendo também elementos terras-raras pesados e óxidos de terras-raras (Ce, La, Nd e Pr) com concentrações menores que as da monazita (Ribeiro, *et al*, 2014). No cenário mundial a China lidera a produção de terras-raras, possuindo minas que apresentam as maiores produções. Atualmente, o Brasil

é fortemente dependente de importação para obtenção de compostos de terras-raras, e a alta necessidade tecnológica desses elementos justifica a pesquisa por melhorias de processo, com o intuito de favorecer a concorrência mundial na área.

Muitas vezes, como no caso dos minérios tratados neste trabalho, os elementos terras-raras se encontram associados a muitos outros compostos no minério, de forma razoavelmente complexa. Isso gera a necessidade de tratamentos químicos seletivos, que sejam capazes de extrair o máximo de elementos de interesse, e extrair o mínimo de elementos contaminantes. É possível pensar que isso possibilitaria uma posterior etapa de purificação mais barata e eficiente. Dentre as tecnologias de processo químico existentes, estão a lixiviação ácida ou alcalina sob pressão, e o baking ácido seguido de lixiviação com água, por exemplo. Esta última metodologia será a abordada neste trabalho.

Em suma, o baking ácido da monazita consiste em tratamento térmico do minério com ácido sulfúrico concentrado, com o intuito de transformar os fosfatos de terras-raras em sulfatos. Estes sulfatos são levados à lixiviação aquosa, com o objetivo de solubilizar os elementos de terras-raras para o licor. No entanto, em concentrados minerais com alto teor de ferro o processo pode ser prejudicado pelo alto consumo de ácido na extração conjunta desse elemento, levando-o para o licor final e necessitando assim de posterior tratamento de remoção.

## 2. Objetivos

Testar diferentes parâmetros de ensaios de baking ácido e lixiviação aquosa para um concentrado monazítico com altos teores de Fe, com o intuito de obter maiores percentuais de elementos terras-raras no licor de lixiviação, e menores percentuais de ferro.

## 3. Material e Métodos

Para obtenção do licor de lixiviação a partir do concentrado monazítico, foi utilizada a técnica de baking ácido seguida de uma lixiviação com água. Os parâmetros estudados foram variados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento de experimentos e as variáveis estudadas

Testes	Proporção ácido/amostra (t/t)	Tempo de forno (h)	Temperatura do forno (°C)	Tempo de lixiviação (h)	Temperatura de lixiviação (°C)	Proporção água/amostra na lixiviação (t/t)	Proporção água/amostra na lavagem (t/t)
1	1.0	3	750	0.5	25	2	2
2	1.0	3	550	1	5	2	2
3	1.0	1	750	0.5	5	3	2
4	0.5	3	550	0.5	25	3	2
5	1.0	1	550	1	25	3	2
6	0.5	1	750	1	25	2	2
7	0.5	3	750	1	5	3	2
8	0.5	1	550	0.5	5	2	2

Para a etapa de baking ácido, em um cadinho de porcelana foram pesados aproximadamente 30,0g de concentrado mineral monazítico em uma balança de prato aberto (marca BEL). A este cadinho também foi adicionado a quantidade de ácido sulfúrico P.A. (VETEC) correspondente à proporção ácido/amostra (t/t) previamente indicada na tabela 1 para o teste em questão, pesada na mesma balança de prato aberto. Com auxílio de bastão de vidro, os componentes foram misturados por 5 minutos e, após isso, a mistura foi levada a um forno mufla (FORNACO). A mistura permaneceu no forno mufla no tempo e temperatura indicados para cada teste.

Após 24 horas de resfriamento, o conteúdo sólido do cadinho foi transferido para um recipiente contendo água destilada (previamente pesada em balança de prato aberto, segundo a proporção água/amostra de lixiviação) e foi lixiviado, respeitando-se o tempo e a temperatura de lixiviação de cada ensaio. Os ensaios com lixiviação a 5°C foram realizados em agitador orbital com resfriamento (marca LACTEA), e os ensaios com lixiviação a 25°C foram realizados em uma placa com agitação magnética (marca IKA).

Um papel de filtro quantitativo foi pesado em balança de prato aberto, e então foi usado para a filtração à vácuo do lixiviado, com auxílio de funil de Büchner e kitasato. Nesta etapa, após a suspensão resultante da lixiviação ser adicionada sobre o aparato de filtração, a água de lavagem foi utilizada para transferir ao filtro o restante de lixiviado aderido ao recipiente de lixiviação. Dessa forma, obteve-se um resíduo sólido retido no filtro, e um licor de lixiviação contido no kitasato.

O licor contido no kitasato foi transferido para uma proveta, para que o volume fosse medido, e posteriormente transferido para um recipiente. Já o filtro contendo o resíduo sólido úmido foi seco em estufa (marca ONDONTORAS) à 60°C, por 24h. Após resfriamento em dessecador, o filtro com o sólido seco foi pesado. O sólido então foi pulverizado com auxílio de gral e pistilo e enviado para análise de FRX (Axios). Os percentuais de extração de lantânio e ferro foram calculados por diferença, utilizando-se os resultados obtidos por FRX da amostra mãe, e do resíduo sólido obtido ao final do procedimento. O valor de extração de La foi utilizado como referência de resultados por este elemento se apresentar, dentre as terras-raras contidas, em maior teor na amostra de concentrado.

#### **4. Resultados e Discussão**

De acordo com resultados de difração de raios-X realizados para ensaios anteriores, a monazita foi a principal fase mineral contendo elementos terras-raras e o ferro estava distribuído em fases minerais como goetita, hematita e magnetita. Outras fases minerais estavam presentes na amostra e não foram contempladas nesse estudo. A análise quantitativa realizada por fluorescência de raios-X foi apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química (em %) do concentrado mineral de monazita, obtida por fluorescência de raios-X (Axios)

<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>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	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

Ao realizar o baking ácido, é esperado que a reação 1 ocorra:



Onde ETR significa elemento terra-rara.

Os sulfatos de terras-raras são solúveis em água e sua solubilidade diminui com o aumento da temperatura (Meck Index, 1976). Após a lixiviação com água tais sais são solubilizados e levados ao licor (Kim, *et al.* 2012).

A tabela 3 mostra os percentuais de extração obtidos para o ferro, como contaminante, e o lantânio.

Tabela 3: exposição de resultados

<b>Ensaio</b>	<b>% de extração de Fe</b>	<b>% de extração de La</b>	<b>Razão (% ext. La / % ext. Fe)</b>
<b>1</b>	10,13	23,56	2,33
<b>2</b>	59,23	88,20	1,49
<b>3</b>	13,28	31,62	2,38
<b>4</b>	42,84	91,47	2,14
<b>5</b>	58,08	90,53	1,56
<b>6</b>	27,71	22,30	0,80
<b>7</b>	10,69	32,87	3,07
<b>8</b>	43,66	82,56	1,89

Os percentuais de extração de lantânio variaram entre 22,30% no ensaio 6 e 91,47% no ensaio 4. Para Fe os percentuais de extração variaram entre 10,13% no ensaio 1 e 59,23% no ensaio 2. É possível perceber uma variação da razão de seletividade ao longo dos 8 experimentos, o que pode indicar que a variação dos parâmetros experimentais pode ter uma influência na seletividade (%ext. La / %ext. Fe). No ensaio 4, por exemplo, obteve-se a maior extração de lantânio (91,47%) com uma extração de 42,84% de ferro. Isso correspondeu a uma razão %ext. La / %ext. Fe igual a 2,14. No ensaio 7, por outro lado, obteve-se a maior razão entre os percentuais de extração, 3,07. No entanto, obteve-se um percentual de extração de lantânio baixo para o mesmo teste (32,87%), indicando a necessidade de estudo dos efeitos dos parâmetros experimentais.

Com o auxílio do grupo de trabalho realizou-se uma análise estatística dos resultados obtidos, com o objetivo de determinar quais variáveis são as mais significativas no processo, isto é, quais variáveis mais influenciam no

percentual de extração de Fe e La. Assim, a partir dos resultados dessa análise, a temperatura de forno e a proporção ácido/amostra no baking foram determinadas como variáveis mais significativas no processo. Portanto, uma investigação mais efetiva deverá ser realizada sobre essas duas variáveis de processo com o objetivo de otimizar a rota em termos de maior seletividade das terras-raras frente ao Fe, mantendo-se altos valores para a extração das mesmas.

## 5. Conclusão

Com os resultados obtidos é possível pensar que há a possibilidade de atingir razoáveis graus de seletividade na extração de terras-raras em relação ao ferro, porém ainda há a necessidade de se realizar a otimização dos parâmetros para atingir tal objetivo. Para isso, estão sendo realizadas réplicas dos ensaios, para confirmar os resultados e, posteriormente, o procedimento será estudado através das variáveis mais significativas do processo, de modo que se consiga determinar melhores seletividades de extração. Feito isso, se faz também necessária uma análise econômica para, por exemplo, determinar qual o percentual mínimo de extração de lantânio que se faz economicamente viável para manter o processo, dentre outros motivos.

## 6. Agradecimentos

Presto cordiais agradecimentos a todos os colaboradores do Cetem, aos companheiros de laboratório Matheus Faria, Raphael Cruz e Willen Braz, à família, e ao CNPq, pela assistência financeira.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABRÃO, ALCÍDIO. Nomenclatura. **Química e tecnologia das terras-raras/**Por Alcídio Abrão. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, p.1, 1994.
- GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of Rare Earths**,. 2.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 839p.
- KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**,. vol. 113-114, 2012, p. 67-78.
- O'NEIL, M.J. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**, 9 ed. New Jersey: Merck, p.704, 1976.
- RIBEIRO, V. M.; SANTOS, R. L. C. **Série de estudos e documentos: Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras Raras**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2014. v. 84. 54p.