

# LIXIVIAÇÃO ALCALINA DO CONCENTRADO DE XENOTIMA

**Ricardo Carvalho Rodrigues**

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UERJ

**Juliano Peres Barbosa**

Orientador, Químico, M. Sc. CETEM.

## RESUMO

*Este estudo apresenta os resultados obtidos, em escala de bancada, para a extração dos elementos de terras raras através do processo de lixiviação alcalina do concentrado de xenotima da mina Pitanga, Presidente Figueiredo, Amazonas. A solução alcalina usada foi NaOH. Os efeitos dos principais parâmetros operacionais testados foram: temperatura (150° - 300°C),*

*concentração de NaOH (50-75%), tempo de reação (1-6 horas), tamanho de partículas do concentrado (< 0,149 mm e < 0,053 mm) e relação sólido:líquido (1:4 e 1:8). Os resultados mostraram a viabilidade da técnica do processo de lixiviação alcalina com uma extração de terras raras de ordem superior a 90%.*

## 1. INTRODUÇÃO

As terras-raras como definidas pela Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) compreende um grupo de 17 elementos, onde incluem-se o escândio (Z=21), o ítrio (Z=39) e os elementos de números atômicos de 57 a 71 (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólenio, érbio, túlio, itérbio e lutécio). Por sua vez, o termo lantanídeos designa os elementos de números atômicos de 58 a 71 (cério a lutécio).<sup>[1]</sup>

As terras-raras distribuem-se amplamente na crosta terrestre, estando presentes como constituintes essenciais em mais de 160 espécies minerais conhecidas<sup>[2]</sup>. Entretanto, somente alguns desses minerais ocorrem em concentração suficiente para justificar seu uso como minério e respondem praticamente pela totalidade da produção de terras-raras<sup>[5]</sup>. São eles: bastnaesita (fluorcarbonato de terras-raras), monazita (fosfato de terras-raras), xenotima (fosfato de terras-raras), loparita (óxidos múltiplos) e as argilas portadoras de terras-raras adsorvidas sob forma iônica em sua superfície. Essas argilas portadoras de terras-raras são encontradas somente

na China<sup>[3]</sup>. A xenotima e algumas das argilas portadoras de terras-raras são as principais fontes de suprimento dos elementos de terras-raras da fração pesada, conforme pode ser verificado pela composição do teor de óxidos de terras-raras nos minerais de minério mostrado na Tabela 1<sup>[4,5]</sup>.

Na última década, em particular, uma forte demanda foi verificada com tendência crescente para os próximos anos em conversores catalíticos automotivos, em ímãs permanentes de alta intensidade e em baterias recarregáveis.

**Tabela 1 - Composição Típica de Terras-Raras em Diversos Minerais de Minérios - (Porcentagem do Óxido de Terras-Raras Totais)[4,5]**

| OTR                             | BASTNAESITA                      | MONAZITA                 | XENOTIMA              | ARGILA TR <sup>3+</sup>      | LOPARITA        |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------|
|                                 | EUA<br>Mount. Pass<br>Califórnia | AUSTRÁLIA<br>Mount Weild | BRASIL<br>Pitinga, AM | CHINA<br>Longnan,<br>Jiangxi | RUSSIA<br>Revda |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 33,20                            | 26,0                     | traços                | 1,84                         | 25,00           |
| CeO <sub>2</sub>                | 49,10                            | 46,03                    | 0,07                  | 0,40                         | 50,50           |
| Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 4,40                             | 5,05                     | 0,01                  | 0,71                         | 5,00            |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 12,00                            | 17,38                    | 0,03                  | 3,04                         | 15,00           |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,80                             | 2,53                     | 0,24                  | 2,84                         | 0,70            |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,20                             | 0,05                     | 0,03                  | 0,10                         | 0,09            |
| <b>Fração Leve</b>              | <b>99,70</b>                     | <b>94,94</b>             | <b>0,38</b>           | <b>8,92</b>                  | <b>96,29</b>    |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,20                             | 1,49                     | 1,14                  | 6,98                         | 0,60            |
| Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>  | traços                           | 0,04                     | 1,39                  | 1,32                         | traços          |
| Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | traços                           | 0,69                     | 10,20                 | 6,78                         | 0,60            |
| Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | traços                           | 0,05                     | 3,13                  | 1,62                         | 0,70            |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | traços                           | 0,21                     | 13,64                 | 4,96                         | 0,80            |
| Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | traços                           | 0,01                     | 2,84                  | 0,71                         | 0,10            |
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | traços                           | 0,12                     | 19,98                 | 2,53                         | 0,20            |
| Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | traços                           | 0,04                     | 2,59                  | 0,40                         | 0,15            |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,10                             | 2,41                     | 44,71                 | 65,77                        | 1,30            |
| <b>Fração Pesada</b>            | <b>0,30</b>                      | <b>5,06</b>              | <b>99,62</b>          | <b>91,07</b>                 | <b>4,45</b>     |
| <b>TOTAL</b>                    | <b>100,00</b>                    | <b>100,00</b>            | <b>100,00</b>         | <b>100,00</b>                | <b>100,65</b>   |

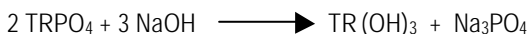
## 1.1 Processamento Químico da Xenotima

A xenotima tem sido extraída comercialmente a partir de depósitos aluvionares na Malásia, Tailândia, China, Índia e Austrália, como subproduto da exploração de cassiterita, rutilo, zirconita e ilmenita.<sup>[5]</sup>

A xenotima é uma das principais fontes de ítrio e demais elementos da fração pesada das terras-raras, embora responda tão somente por cerca de 1% (um por cento) da produção total das terras-raras. Na maioria das vezes, o processamento da xenotima está correlacionado ao da monazita, em função de que ambos minerais são fosfatos de terras-raras e, com certa frequência, ocorrem juntos na natureza.<sup>[6]</sup>

Existem dois métodos utilizados industrialmente para o processamento de concentrados de monazita e/ou xenotima: a rota alcalina, com hidróxido de sódio, e a rota ácida, com ácido sulfúrico.<sup>[7-11]</sup>

Na rota alcalina, o concentrado de monazita e/ou xenotima finamente moído (abaixo de 0,053 mm) é adicionado a uma solução concentrada de hidróxido de sódio (40 - 70% em peso), em uma relação peso de NaOH para concentrado de 1,5 a 2:1 (equivalente a 3 a 4 vezes do valor estequiométrico). A temperatura de reação é mantida entre 200 - 250°C para a xenotima e 140 - 160°C, para o caso da monazita, e se completa entre 3 e 9 horas. Nessa rota, o fósforo é solubilizado na forma de fosfato trissódico, sendo um dos maiores atrativos do uso industrial desse método, enquanto o hidróxido de terras-raras formado permanece como resíduo insolúvel, conforme representado pela equação abaixo:



## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi de estudar a lixiviação alcalina de um concentrado de xenotima da mina do Pitinga (AM), visando aprimorar o processo de lixiviação, bem como gerar novos conhecimentos técnico-científicos sobre o assunto.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostra do Concentrado de Xenotima

A amostra do concentrado de xenotima utilizada neste trabalho, foi obtida a partir do beneficiamento físico do minério aluvionar da mina do Pitinga, Presidente Figueiredo, Amazonas. Esse minério tem como minerais principais a cassiterita, a zirconita, a columbita-tantalita e a xenotima. O beneficiamento do minério envolveu separações gravíticas, magnéticas e eletrostáticas, tendo sido realizado em uma usina piloto da Mineração Mamoré, localizada em Pirapora do Bom Jesus-SP. A mina do Pitinga é operado pela Mineração Taboca S.A. do Grupo Paranapanema, constituindo-se em um dos maiores empreendimentos de estanho do mundo.

A análise mineralógica da amostra do concentrado de xenotima foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) LEO 5440, equipado com sistema de microanálise por espectrofotometria com energia dispersiva (EDS) ISIS L 300.

A amostra é constituída basicamente de xenotima e zirconita. Os outros minerais são acessórios, sendo identificados como quartzo, feldspato de potássio, cassiterita, ilmenita, magnetita e torita.

Tabela 2 e 3 apresentam, respectivamente, a composição mineralógica (semi-quantitativa) e a análise química do concentrado de xenotima.

**Tabela 2 - Composição mineralógica do concentrado de xenotima Mina do Pitinga.**

| Mineral   | Peso (%) |
|-----------|----------|
| Xenotima  | 89,5     |
| Zirconita | 9,3      |
| Torita    | 0,7      |
| Outros*   | 0,5      |

\*Quartzo, cassiterita, columbita/tantalita, feldspato e magnetita

**Tabela 3 - Análise química do concentrado de xenotima da mina do Pitinga.**

| Composição                                                                                                                    | Porcentagem (% em peso) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                                                                                              | 61,60                   |
| ZrO <sub>2</sub>                                                                                                              | 6,20                    |
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                              | 3,70                    |
| ThO <sub>2</sub>                                                                                                              | 0,59                    |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>                                                                                                 | 0,07                    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                                                                                 | 27,60                   |
| Others (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SnO <sub>2</sub> ) | 0,24                    |

\*Total de óxidos de terras raras totais.

### 3.2 Equipamentos

Os experimentos de lixiviação alcalina foram realizados em uma autoclave da Parr Instrument Company, modelo 4563, cuja unidade completa é composta de um reator de pressão, manta aquecedora e sistema controlador e programável de temperatura.. O vaso de reação é feito de uma liga Iconel 600. A manta aquecedora é capaz de fornecer uma temperatura máxima de 350°C, com uma taxa média de aquecimento de 4°C/min. A capacidade da autoclave é de 600cm<sup>3</sup> e a pressão máxima de operação é 138 bar.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Primeiramente, pesou-se cerca de 50 g do concentrado de xenotima em balança analítica e sua introdução no interior do vaso do reator contendo solução de hidróxido de sódio, na concentração previamente estabelecida no planejamento experimental. Após o ajuste da temperatura, a agitação da polpa era iniciada e estabilizada em 800rpm, suficiente para manter os sólidos em suspensão e evitar a formação de vortex.

- Ao final de cada teste de lixiviação, a agitação era desligada e a refrigeração interna era iniciada. Quando a temperatura interna era de 100°C prontamente filtrava-se o produto da lixiviação sob vácuo. O resíduo sólido da lixiviação alcalina foi lavado com água fervendo, filtrado, secado, pesado em balança analítica e três amostras foram retiradas: uma para análise química, outra para lixiviação com HCl e a terceira para uma análise mineralógica. O

filtrado ficou em repouso por mais de 12 horas para que houvesse precipitação do fosfato trisódico.

A percentagem de terras raras extraídas, para cada teste, foi calculado por uma análise química do resíduo e confirmada pela análise do licor da lixiviação ácida.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 mostra as condições experimentais e os resultados obtidos com as percentagens de terras raras extraídas.

Tabela 4- Condições experimentais e resultados da lixiviação alcalina do concentrado de xenotima.

| Teste Nº | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Tamanho de partícula < (mm) | NaOH % p / v | NaOH (mL) Concentrado (g) | Extração (%) |
|----------|-----------|------------------|---------------|-----------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| 01       | 3         | 200              | 6,9           | 0,149                       | 50           | 200 ml / 50g              | <b>2,60</b>  |
| 02       | 3         | 150              | 3,5           | 0,149                       | 50           | 200 ml / 50g              | <b>1,73</b>  |
| 03       | 3         | 250              | 22,0          | 0,149                       | 50           | 200 ml / 50g              | <b>23,38</b> |
| 04       | 3         | 275              | 35,8          | 0,149                       | 50           | 200 ml / 50g              | <b>48,92</b> |
| 05       | 3         | 300              | 52,4          | 0,149                       | 50           | 200 ml / 50g              | <b>71,34</b> |
| 06       | 3         | 250              | 15,2          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>49,78</b> |
| 07       | 3         | 275              | 26,2          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>84,22</b> |
| 08       | 3         | 300              | 38,6          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>99,00</b> |
| 09       | 3         | 200              | 4,1           | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>29,44</b> |
| 10       | 3         | 150              | 1,4           | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>7,79</b>  |
| 11       | 1         | 275              | 24,1          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>77,79</b> |
| 12       | 2         | 275              | 24,1          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>81,00</b> |
| 13       | 6         | 275              | 24,1          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>90,52</b> |
| 14       | 5         | 275              | 23,4          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>88,22</b> |
| 15       | 4         | 275              | 23,4          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>86,15</b> |
| 16       | 5         | 275              | 24,1          | 0,149                       | 75           | 200 ml / 50g              | <b>88,05</b> |
| 17       | 1         | 275              | 26,2          | 0,053                       | 75           | 320 ml / 40g              | <b>87,18</b> |
| 18       | 2         | 275              | 26,2          | 0,053                       | 75           | 320 ml / 40g              | <b>91,17</b> |
| 19       | 4         | 275              | 22,1          | 0,053                       | 75           | 320 ml / 40g              | <b>94,42</b> |
| 20       | 4         | 275              | 24,1          | 0,149                       | 75           | 320 ml / 40g              | <b>93,81</b> |
| 21       | 4         | 250              | 15,2          | 0,149                       | 75           | 320 ml / 40g              | <b>91,73</b> |
| 22       | 4         | 200              | 5,5           | 0,149                       | 75           | 320 ml / 40g              | <b>62,03</b> |

#### 4.1 Efeitos da temperatura e da concentração de NaOH

O efeito da variação da temperatura e da concentração na extração dos elementos de terras raras está ilustrado na Figura 1, para a temperatura na faixa de 150 a 300°C e concentração das soluções de NaOH de 50 e 75% por peso. O tempo da reação foi de 3 horas e a proporção sólido:solução de 1:4. Como a Figura 1 mostra, a percentagem das terras raras extraídas é drasticamente aumentada com a elevação da temperatura. Por exemplo, nós podemos verificar que na concentração da solução de NaOH de 75%, a percentagem de extração aumenta de 49 para 99% quando a temperatura é elevada de 250°C para 300°C.

A Figura 1 mostra também o efeito da concentração do agente lixiviante de 50% e 75% em peso em diferentes temperaturas. Existe um acréscimo substancial na extração das terras raras extraídas quando a concentração da solução 75% é comparada com a de 50%, em todas as temperaturas. Na faixa de temperatura 200-300°C a diferença é cerca de 27%.

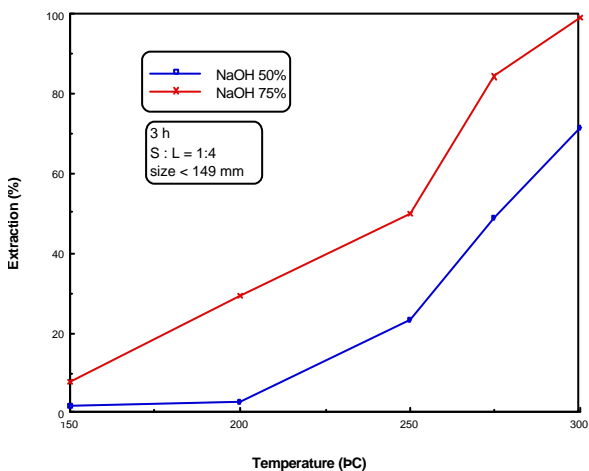


Figura 1 - Efeito da temperatura e da concentração do agente lixiviante na extração dos elementos de terras raras.

## 4.2 Efeitos do tempo e razão sólido:líquido

O efeito do tempo na lixiviação dos elementos de terras raras extraídos foi investigado numa faixa de 1 até 6 horas. A Figura 2 ilustra o efeito do tempo na extração dos elementos de terras raras em diferentes proporções sólido:líquido a 275°C e com solução 75% de NaOH. O concentrado de xenotima com tamanho de partículas <0,147 mm e na proporção sólido:líquido de 1:4 resultou em 90% de extração de terras raras para uma reação de 6 horas. Com 2 horas de duração, usando tamanho de partículas inferiores a 0,053mm na proporção sólido:solução 1:8 a extração é constantemente aumentada. Comparando estes 2 conjuntos de ajustes (proporção sólido:solução 1:8; tamanho de partícula < 0,147 mm) pode ser observado um incremento médio na extração de terras raras cerca de 10 % no tempo estudado (1 até 4 horas).

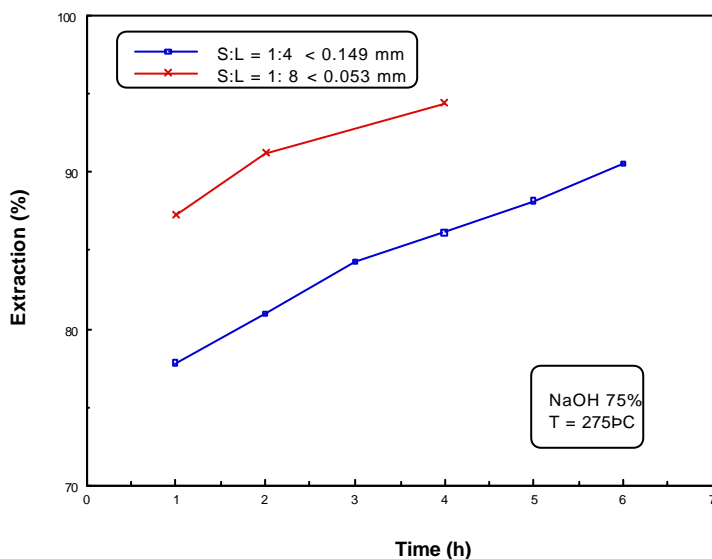


Figura 2 - Efeito do tempo na extração de terras raras em relação a razão sólido e líquido.

Observando os resultados da extração das Terras raras, experimentos 19 e 20 (Tabela 4), o efeito da variação do tamanho de partícula mostrou uma pequena diferença na temperatura de 275°C, para 4 horas de reação e na razão de 1:8 sólido:líquido.



### 4.3 Caracterização do resíduo da lixiviação

Os resíduos da lixiviação alcalina do concentrado de xenotima foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com sistema de microanálise de energia dispersiva. A observação indica que os grãos de zirconita não foram atacados nas condições de lixiviação usadas.

A converção da xenotima, levou a formação de cristais prismáticos forma hexagonal dos hidróxidos de terras raras. Alguns desses cristais formados possuem tamanho superior a maior partícula do concentrado de xenotima.

Figura 3 mostra uma fotomicrografia do concentrado de xenotima original depois da lixiviação alcalina. As Figuras 4 e 5 mostram a microfotografia dos concentrados de xenotima após 1 e 6 horas de lixiviação alcalina, respectivamente (teste 11 e 13). A Figura 6 mostra detalhes de alguns cristais formados.

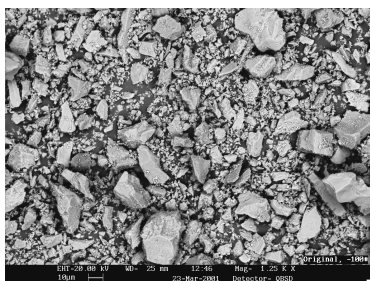


Figura 3 - SEM microfotografia do concentrado de xenotima



Figura 4 SEM microfotografia do concentrado de xenotima após 1 hora de lixiviação alcalina

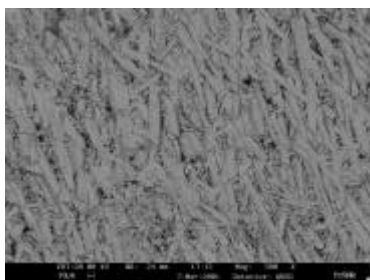


Figura 5- SEM microfotografia do concentrado de xenotima após 6 horas de lixiviação alcalina

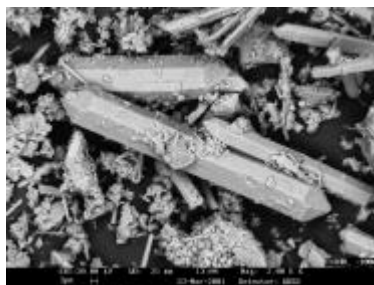


Figura 6-SEM microfotografia mostra detalhes de alguns cristais de hidróxido de terras raras formados

## 5. CONCLUSÕES

A lixiviação alcalina do concentrado de xenotima do Pitinga, nas condições estudadas, permite extração de terras-raras superiores a 90%, usando temperaturas  $275^{\circ}\text{C}$ , razão sólido:líquido igual a 1:8 e tempo  $2$  horas.

O ataque químico com HCl do produto da reação demanda condições mais enérgicas devido a formação de cristais prismáticos hexagonais dos hidróxidos de terras raras.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. CHRISTIANSON, J.A. Nomenclature of inorganic chemistry. Journal of the American Chemical Society, v.82, p. 5525-5526, 1960.
2. APPLAN, F.F. The Processing of rare earth minerals. In: Rare earths extraction, preparation and applications. Ed. R. G. Bautista e M. M. Wong, TMS, 1988, p.15-34.
3. SATTERTHWAIT, K. Rare earths. Mining Annual Review, 3 p, 2000.
4. MANHADEVAN, T.M. Rare-earth resources. In: Rare earth extraction preparation and applications. Ed. C.K. Gupta and T.S. Krishnan, Trans Tech Pub, 1988, p. 13-32.
5. HEDRICK, J.B.: Rare earths. Mineral Industry Surveys, p.61.1-61.12, nov. 1999.
6. BARBOSA, J.P.; LAPIDO LOUREIRO, F. E. Rare earth in brazil: deposit, identified resources and politics. In: Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. London, The Natural History Museum, 1993, p. 7-9.
7. HABASHI, F. - A Textbook of Hydrometallurgy. Libraire de Presses de l'Université Laval, 1993.
8. VICKERY, R.C. - The Chemistry of Yttrium and Scandium, Pergamon Press Inc., 1960
9. WHITTEN, C.W.; YANCEY, R.J. Characterization of the rare-earth mineralogy at the Pea Ridge deposit, Missouri. Report of Investigations 9331, 9p. 1990.
10. GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. - Extractive Metallurgy of Rare Earths, International Materials Reviews, vol. 37, nº 5, 1992.
11. VIJAYAN, S. et al. Rare earths: Their mining, processing, and growing industrial usage. Mining Engineering, Littleton, p. 13-18, jan. 1989.