SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras-Raras

PROVISÓRIA

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Clelio Campolina Diniz

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Alvaro Toubes Prata

Secretário-Executivo

Kayo Julio Cesar Pereira

Coordenação-Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Francisco Hilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319 ISBN 978-85-8261-015-2

SED - 84

Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras Raras

Vanessa Monteiro Ribeiro
Químico Industrial, MSc. Quimica.

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos
Eng. Quimico , MSc, Eng. Metalúrgica e Materiais, Pesquisador Titular do CETEM/MCTI.

CETEM/MCTI
2014

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

Carlos César Peiter
Editor

Zuleica Castilhos
Subeditora

CONSELHO EDITORIAL
Francisco R. C. Fernandes (CETEM), Gilson Ezequiel Ferreira (CETEM), Alfredo Ruy Barbosa (consultor), Gilberto Dias Calaes (ConDet), José Mário Coelho (CPRM), Rupen Adamian (UFRJ).

A Série Estudos e Documentos publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza
Coordenação Editorial

Fatima Engel Caldeira
Editoração Eletrônica

Andrezza Milheiro
Revisão

Ribeiro, Vanessa Monteiro
Breve revisão bibliográfica dos processos de lixiviação de minérios e concentrados de terras raras [*et al*.]. __Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2014.

50p. (Série Estudos e Dodumentos, 84)

1. Terras raras. 2. Lixiviação. 3. Argilas de adsorção. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Santos, Ronaldo Corrêa. III. Ribeiro, Vanessa Monteiro. IV. Título. V. Série.

CDD – 553.494

SUMÁRIO

RESUMO 7

ABSTRACT 8

1 | INTRODUÇÃO 9

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11

2.1 | Processos de lixiviação ácida da monazita 13

2.2 | Processos de lixiviação bstnasita 21

2.3 | Lixiviação ácida de xenotima 27

2.4 | Processo de lixiviação de argilas conttendo ETRs por adsorção catiônica 28

2.5 | Processo de lixiviação sequêncial alcalina ácida de monazita 31

2.6 | Processo de lixiviação sequêncial alcalina ácida de bastnaesita 34

2.7 | Lixiviação alcalina de xenotina 37

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS 41

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 46

RESUMO

Esse texto apresenta uma breve revisão sobre os tratamentos utilizados para extração de elementos de terras raras presentes em minérios e concentrados de monazita, bastanaesita, xenotima e, ainda, das argilas de adsorção catiônica.

No início do trabalho são descritos e analisados criticamente os tratamentos clássicos ácidos e alcalinos utilizados na lixiviação para a solubilização de elementos de terras raras presentes em diferentes concentrados.

Quanto às condições de solubilização de terras raras adsorvidas em argilas, o texto apresenta uma breve discussão acerca dos mecanismos que regem esse tratamento. Com base nos resultados obtidos por alguns autores, se pode perceber que as condições de lixiviação são dependentes da composição e natureza das espécies mineralógicas, assim como são favorecidas pelo uso de soluções salinas de baixa concentração (menor que 2M), à temperatura ambiente (20-26°C).

O texto incorpora, ainda, comentários finais com o objetivo de sintetizar as principais condições de tratamento, bem como possibilitar uma análise crítica a respeito de vantagens e desvantagens dos diferentes processos.

Palavras-chave

lixiviação, argilas de adsorção, terras raras.

ABSTRACT

This text presents a brief review of the treatments used for the extraction of rare earth elements contained in ores and concentrates of monazite, bastanaesita, xenotime and also in cationic adsorption clays.

In the beginning of the work are described and critically examined the classical alkaline and acidic leaching treatments used for solubilizing rare earth elements from different concentrates.

As per regarding solubilization conditions of cationic rare earths adsorbed onto clays, the text presents a brief discussion about mechanisms governing the whole process. Based on the results obtained by some authors, it can be seen that the leaching conditions are very dependent on the composition and nature of mineralogical species, as well are favored by the use of low salt concentration solutions (lower than 2M) at room temperature (20 -26C).

The text also incorporates concluding comments in order to summarize the main treatment conditions, as well as providing a critical analysis about advantages and disadvantages of the different processes.

Keywords

Leaching, adsorptive clay, earth rare

1 | INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETRs) são um grupo de elementos químicos que inclui todos os lantanídeos, além de ítrio e escândio. Devido as suas particularidades espectroscópicas e propriedades magnéticas, os ETRs desempenham um papel importante em muitos campos relacionados a ciência dos materiais. (Abreu *et al.*,2010)

Os elementos terras-raras são encontrados juntos na natureza, em vários minerais, como bastnaesita, monazita, xenotima, entre outros. (Gupta e Krishnamurthy, 1992).

As fontes de TR estão distribuídas de maneira aleatória no cenário mundial, as minas que apresentam maior produção estão localizadas na China, Índia, Malásia e Sri Lanka. Especialmente, a China ocupa mais de 90% da produção, outros países que possuem alguma produtividade são Estados Unidos da América, Austrália, Canadá, África do Sul, Brasil.

O monopólio construído pela China a partir de 1990 levou ao abandono do mercado por outros produtores de terras raras, entre eles o Brasil, país que até 1915 foi o maior produtor mundial desses elementos.

O Brasil não produz atualmente nenhum composto de terras raras, sendo totalmente dependente de importação. Em 2010 a dependência esteve principalmente baseada na importação de produtos de bens primários norte-americanos (88%), e produtos manufaturados e compostos químicos chineses (82% e 93%, respectivamente).

A alta demanda do parque industrial e, a recente política de cota de exportação chinesa aumenta a vulnerabilidade quanto a interrupções de fornecimento desses elementos. A fim de

conter essa situação, a busca por fontes alternativas de terras raras é vista como uma ação prioritária e estratégica por diversos países demandantes desses elementos.

No Brasil a tecnologia para processamento de terras raras para a produção de compostos, metais ou ligas, parcialmente desenvolvida no passado e disponível no Brasil, necessita ser retomada, atualizada e ampliada para incluir novas fontes minerais e novas tecnologias. Nas últimas décadas, houve perda da capacitação em recursos humanos e da infraestrutura laboratorial do País, particularmente na pesquisa tecnológica para o processamento de minerais de terras raras.

Esse trabalho faz uma revisão crítica dos vários processos de lixiviação de minérios e concentrados de terras raras. Ao final incorpora uma avaliação critica sobre as vantagens e desvantagens comparativas do emprego dessas tecnologias, em função da assembéia mineralógica característica que é portadora desses elementos .

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os elementos de terras raras (ETRs) são abundantes na crosta terrestre e estão associados a um grande número de minerais tais como óxidos, carbonatos, silicatos e fosfatos. Ocorrem associados a mais de 160 minerais; dentre eles, temos a monazita, a xenotima e a bastnaesita.

A monazita é um mineral fosfatado composto principalmente por ETRs leves. Apresenta aproximadamente 70% em termos de óxidos de terras raras (OTRs), predominando Ce, La, Pr e Nd. Os depósitos conhecidos de monazita representam, até então, entre 83,55% e 94,5% do total de ETRs (leves), sendo, consequentemente, considerado um mineral basicamente de cério. A monazita também pode incluir 0,1-30% de tório, e da mesma forma que uma quantidade variável de urânio, até 1,5%, segundo Abrão, 1994.

Outro minério de ETRs de importância comercial é a bastnaesita, que é um fluorcarbonato mineral de terras raras. A bastnaesita apresenta em sua composição 70% em termos de óxidos de terras raras (OTR), sendo os elementos predominantes: cério (Ce), lantânio (La), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), correspondendo a aproximadamente 97,95% do conteúdo de óxidos totais de terras raras. A bastnaesita poderia ser considerada um mineral composto basicamente por Ce, embora esta classificação não seja absoluta devido a natureza das cargas dos lantanídeos. A distribuição desses elementos na bastnaesita é semelhante a da monazita, porém o conteúdo de tório é menor, normalmente inferior a 0,1%. A sua fórmula química é $(Ce,La)(F,OH)CO_3$. É considerada como uma das mais importantes fontes de terras-raras, tanto pelas suas reservas como pelos seus teores (Jordens, 2013).

A xenotima é um fosfato mineral de ítrio com óxidos de terras raras, contendo aproximadamente 67% de cério, lantânio, praseodímio, neodímio em proporções menores que as encontradas na monazita e na bastnaesita. Ainda a, xenotima pode ser encontrada associada à monazita em concentrações variando de 0,5-5,0% de monazita. Apresenta fórmula YPO_4 e entre suas mais importantes propriedades físicas, pode-se mencionar que é mais fortemente magnética que a monazita, fato que permite sua separação, dessa última, por métodos magnéticos.

Os elementos de Terras raras (ETRs) apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas peculiares, possuindo uma ampla aplicação. Podem ser utilizados para obtenção de ímãs, lasers, catalisadores automotivos, fibra óptica/supercondutores e dispositivos eletrônicos, atraindo o interesse da indústria de tecnologia (Gupta, *et a,* 2004).

O termo “elementos de terras raras” refere-se à série dos lantanídeos, incluindo ítrio e escândio. Os lantanídeos correspondem aos elementos de número atômico 57 a 71. Podem ser classificados em dois grupos: subgrupo do cério (fração leve) com elementos de números atômicos 57 a 63 (lantânio (La) a európio (Eu)) e subgrupo do ítrio (fração pesada), incluindo elementos de número atômico 64 a 71 (gadolínio (Gd) a lutécio (Lu)), além do próprio ítrio. O ítrio (Y) mesmo com um menor peso atômico é agrupado como elemento de fração pesada, devido ao seu raio iônico e suas propriedades químicas que são semelhantes à desse subgrupo (Abrão, 1994).

Devido à concentração de terras raras nos minérios aos quais se encontram associadas o processo para sua extração é, em geral, complexo, necessitando de reações químicas enérgicas com o uso de vários tratamentos ácidos ou alcalinos. Os tratamentos químicos clássicos, usando rotas ácidas e alcalinas para o processamento metalúrgico de monazita, bastnasita e xenotima serão descritos a seguir.

2.1 | Processo de lixiviação ácida da monazita

A monazita é um mineral fosfatado que apresenta fórmula química (Ce,La,Nd,Th)PO_4, sendo composto majoritariamente por terras raras leves, que são as fontes mais abundantes desses elementos na crosta terrestre. (Abrão, 1994). Após a etapa inicial de beneficiamento físico acontece o processamento químico da monazita. Esse processamento poderá ser feito através do tratamento ácido, utilizando ácido sulfúrico ou por meio de um tratamento alcalino com NaOH o qual será estudado em um próximo tópico. (Kim, *et al*. 2012).

2.1.1 | Processo de lixiviação após baking sulfúrico

A lixiviação da monazita usando *baking* ácido é um dos tratamentos químicos clássicos que contemplam a rota ácida, os quais se aplicam a concentrados e/ou minérios contendo ETRs. O licor resultante desse processo pirometalúrgico apresenta, em geral, além de ETRs, outros elementos, tais como, U, Th e Fe, necessitando, assim, de uma posterior separação desses elementos. (Abreu e Morais, 2010).

É sabido que o tratamento ácido da monazita depende, principalmente, da razão ácido/minério, da temperatura e da concentração do ácido. O tório e outros elementos de terras raras podem ser seletivamente separados, após obtenção do lícor.

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), mediante lixiviação do material tratado com água, se transformam em sulfatos solúveis, da mesma forma que os fosfatos são dissolvidos na forma de ácido fosfórico, segundo as equações 1 e 2. (Kim, *et al.* 2012; DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1)).

$$2\ ETR(PO_4)_{(s)} + 3\ H_2SO_{4(l)} \bullet \quad 2\ H_3PO_{4(l)} + ETR_2(SO_4)_{3(s)} \qquad [1]$$

$$ETR_2(SO_4)_{3(s)} + H_2O_{(l)} \bullet \quad ETR_2(SO_4)_{3\,(l)} + H_2O_{(l)} \qquad [2]$$

2.1.2 | Recuperação de ETRs do licor resultante da etapa de baking e solubilização com água por meio da adição de ácido oxálico

Após a dissolução do produto obtido na etapa de *baking*, a recuperação das terras raras poderá ser feita de maneira semelhante à de outras soluções. Sabendo que os ETRs formam compostos de oxalato pouco solúveis, o ácido oxálico poderá ser adicionado após a lixiviação para precipitação do oxalato de ETRs, conforme a equação 3 (BARGHUSEN, SMUTZ, 1958; DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1)).

$$ETR_2(SO_4)_{3(l)} + 3\ H_2C_2O_{4(l)} \bullet ETR_2(C_2O_4)_{3(s)} + 3\ H_2SO_{4(l)} \quad [3]$$

A etapa seguinte de recuperação consiste na possibilidade de caustificação do oxalato precipitado. Nessa reação o ânion oxalato é substituído pelo hidróxido, conforme a equação 4, sendo essa reação reconhecida como de metátase. Os hidróxidos são insolúveis, ao passo que o oxalato de sódio solúvel, pode ser recuperado como ácido oxálico, quando, então, poderá ser reutilizado.

$$ETR_2(C_2O_4)_{3(s)} + 6\ NaOH_{(s)} \bullet 2\ ETR(OH)_{3(s)} + 3\ Na_2C_2O_{4(l)} \quad [4]$$

A próxima etapa consiste na calcinação do hidróxido por meio da qual, os hidróxidos são desidratados formando óxidos, conforme a equação 5.

$$2\ ETR(OH)_{3(s)} \bullet ETR_2O_{3(s)} + 3\ H_2O \quad [5]$$

A calcinação direta dos oxalatos de terras raras sem passar pela etapa de metátase, representa uma alternativa, ao processamento anterior, evitando, assim, a adição de mais uma etapa no processo, como mostra a equação 6.

$$ETR_2(C_2O_4)_{3(s)} + 3/2O_2 \bullet ETR_2O_{3(s)} + 6\ CO_{2(g)} \quad [6]$$

2.1.3 | Remoção do tório (Th) da solução resultante da lixiviação do produto obtido após baking ácido.

O tório que permaneceu em solução, após a precipitação dos oxalatos, poderá ser recuperado, por meio da extração por solventes, usando compostos organofosforados como o tributilfosfato (TBP) ou amina. É sabido que a utilização de diferentes ácidos no processo de solubilização definirá o tipo de solvente selecionado para a extração ou vice-versa. Assim o

ácido nítrico será utilizado para a dissolução quando o solvente disponível para extração for o TBP, uma vez que apenas os nitratos podem formar complexos neutros com o TBP. Outros agentes de extração de ETRs e Th, tais como o ácido 2-etilhexil fosfônico (HDEHP), entretanto, permitem a extração de complexos iônicos contendo ETRs, a partir de soluções de ácido clorídrico.

Por outro lado, a extração usando TBP que é feita a partir de soluções nítricas, após a calcinação, carrega tanto o Cério (Ce^{4+}) quanto o Th para a fase orgânica. No caso da utilização de um redutor fraco na etapa de extração como o peróxido de hidrogênio ou nitrito de sódio, é possível obter a seletiva manutenção dos elementos terras raras na fase aquosa, enquanto o Th passa para fase orgânica. O ácido sulfúrico poderá ser utilizado para remoção do Th, assim como o TBP poderá, assim, ser reutilizado (etapa conhecida como *stripping*).

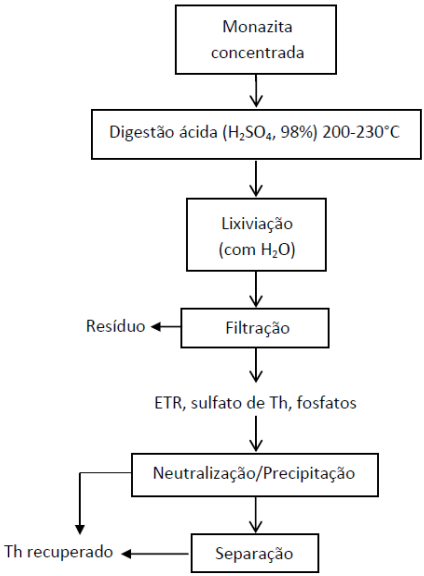
Kim e Osseo-Asare (2012) com base no tratamento clássico da monazita por *baking ácido* realizaram simulações termodinâmicas do processo em foco, utilizando o software HSC 5.0. As condições simuladas foram: ácido sulfúrico (98%) concentrado, uma razão sólido/líquido de aproximadamente 1:1, com temperatura entre 200 e 230°C. Os sulfatos sólidos produzidos na etapa de *baking ácido* foram dissolvidos com água quente (sólido/líquido 1:7). A solução de sulfato foi submetida à filtração, neutralização e separação para recuperar ETR e Th, conforme as reações e o fluxograma da Figura 1 a seguir.

$$2ETR(PO_4)_{(s)} + 3\ H_2SO_{4(l)} \bullet \quad 2\ H_3PO_{4(l)} + ETR_2(SO_4)_{3(s)} \qquad [7]$$

$$Th_3(PO_4)_{4(s)} + 6\ H_2SO_{4(l)} \bullet 3Th(SO_4)_{2(l)} + 12H^+_{(aq.)} + 4PO_4^{3-}{}_{(aq)} \quad [8]$$

$$(ETR)_2(SO_4)_3 \cdot n\ H_2O_{(s)} \bullet 2ERT^{3+}_{(aq)} + 3SO_4^{2-}{}_{(aq)} + n\ H_2O \quad [9]$$

$$Th(SO_4)_{2(s)} + H_2O \bullet Th^{4+} + 2SO_4^{2-} \quad [10]$$



Fonte: Kim e Osseo-Asare, 2012.

Figura 1. Digestão ácida da monazita.

Nessa mesma linha de processamento Pilkington e Wylie (1952) desenvolveram um processo de recuperação de ETRs de soluções ácidas através de sua precipitação com sulfatos. Os autores mostram que os ETRs podem ser precipitados na forma de sulfato duplo de metal alcalino – ETR, por meio da adição sulfato de sódio, segundo a equação 11, a seguir.

$$Na^{+} + ETR^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + x\ H_2O \bullet NaETR(SO_4)_2 \cdot x\ H_2O \quad [11]$$

O sulfato duplo de Na-ETR é relativamente pouco solúvel na presença de soluções ácidas. Após sua solubilização o sulfato duplo pode ser separado dos ETRs através da adição de hidróxido de sódio, conforme a equação 12 (Abreu e Morais, 2010).

$$NaETR(SO_4)_2 \cdot x\ H_2O + 3\ NaOH \bullet ETR(OH)_3 + 2Na_2SO_4 + x\ H_2O \quad [12]$$

Em acordo com a reação acima, por caustificação, os sais duplos serão transformados em hidróxidos, produzindo concentrados de terras raras residuais após calcinação.

A solução resultante desse tratamento após o *baking* ácido, e precipitação dos sulfatos duplos de ETRs pode apresentar ainda terras raras e Th, que necessitam de um tratamento posterior. A remoção do Th pode ser realizada por meio do uso de extratantes orgânicos, como mencionado anteriormente, ou, por meio da diminuição do pH quando ocorre a precipitação do tório como hidróxido ($Th(OH)_4$) em pH=3, já que este é formado em pH menor que os hidróxidos de ETR. Para a precipitação de ETRs de fração pesada presentes na solução poderão ser utilizados: carbonato ou hidróxido de sódio, bem como de amônio (DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1)).

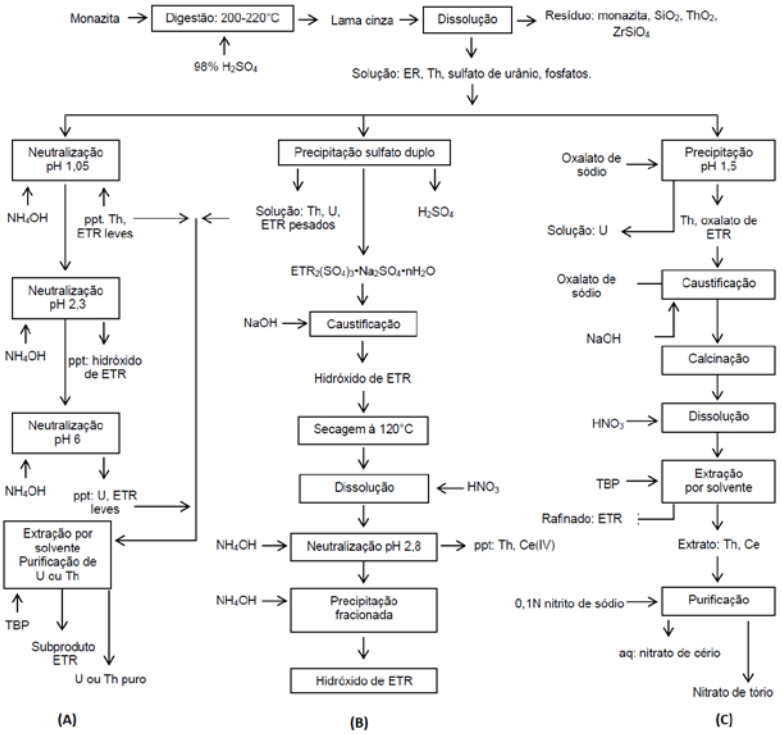
Abreu e Morais (2010) utilizaram em um de seus estudos a lixiviação ácida seguida de precipitação para extração de ETRs, a partir de um concentrado de monazita. As variáveis utilizadas no processo foram: agente de precipitação (NaCl, Na_2SO_4, NaOH), quantidade de reagente na precipitação de ETRs (1,5 até 11 vezes a quantidade estequiométrica), temperatura (25°C até 80°C) e tempo de reação entre 0,5 e 3

horas. Entre os agentes de precipitação estudados o Na_2SO_4 foi o mais eficiente, tendo sido obtido um percentual de recuperação de ETRs de 91,2%. Foi possível usar uma quantidade de sulfato 2 a 3 vezes maior que a quantidade de amostra, na temperatura de 70°C. Nessas condições a recuperação de ítrio foi de apenas 40%. Foi necessário utilizar uma quantidade de sulfato oito vezes maior que a da amostra para obter maior percentual de recuperação de ítrio a 70°C.

A Figura 2 apresenta o diagrama de blocos de algumas rotas do processamento ácido clássico que é utilizado para a abertura da monazita. De modo geral é possível observar que se obtem nessas rotas um licor ácido contendo ETRs em meio sulfato. A rota (A) consiste em recuperar U, Th e ETR por meio de sucessivas etapas de precipitação com NH_4OH.

Assim, é possível obter hidróxido de ETR após a segunda neutralização em pH 2,3 enquanto os ETRs de fração leve podem ser obtidos após a terceira neutralização com pH 6,0.

Na rota (B) ocorre a formação do sulfato duplo. Nesta etapa a solução resultante contendo Th, U e ETRs de fração pesada podem ser recuperados através da extração por solventes com TBP. Ainda na etapa B os sulfatos duplos de ETRs seguem para caustificação, sendo obtido hidróxido de ETR. Esse material é, então, submetido à secagem a 120°C e após essa etapa ocorre a dissolução com HNO_3. Na próxima etapa o NH_4OH é adicionado para precipitação do Th e Ce^{4+} em pH 2,8. Uma segunda adição de NH_4OH pode ser feita para recuperação de ETR leves como hidróxido.



Fonte: Gupta, 2004.

Figura 2. Etapas do processamento ácido da monazita.

Por outro lado na rota C o oxalato de sódio é adicionado à solução resultante do *baking*, ocorrendo a precipitação do oxalato de ETR, Th em pH 1,5 e, ainda, a separação da solução de U. O precipitado segue para caustificação com NaOH onde o oxalato de sódio é recuperado e o material segue para calcinação. Após essa etapa a lixiviação com HNO_3 é, então, realizada. O licor obtido pela lixiviação segue para

extração por solvente, sendo obtido um rafinado contendo ETR. O extrato com Th e Ce segue para purificação com nitrito de sódio, sendo obtido nitrato de tório e nitrato de cério.

Os autores na patente de número US007993612B2 referem-se a um tratamento de um concentrado de cheralita, grupo mineral da monazita, associado com uma fluorapatita. O material apresenta em sua composição 82%p/p de fluorapatita e 13% de cheralita. Nesse concentrado 67% dos ETRs estão associados à cheralita e 33% associados a apatita. O processo de recuperação de ETRs nesse material consiste em uma pré-lixiviação com HNO_3 ou HCl, para remoção de flúor na forma Na_2SiF_6 através da adição de $NaNO_3$ e NaCl, o resíduo da lixiviação segue para um *baking* com ácido sulfúrico à 230°C em forno rotatório durante 1,5h-2,5h.

2.2 | Processos de lixiviação da bastnasita

Devido a sua natureza carbonatítica a bastnasita é muitas vezes acompanhada de outros carbonatos como a calcita, aragonita (ambas como $CaCO_3$), estroncianita ($SrCO_3$) ou dolomita (Mg, $CaCO_3$). Caso esses minerais não sejam removidos por meio dos processamentos físicos, os concentrados de ETRs são, em geral, lixiviados com HCl diluído, à temperatura ambiente, para a dissolução preferencial desses carbonatos, segundo a equação 13 (Gupta,*et al.* 2004; DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2)).

$$MCO_{3(s)} + 2\,HCl_{(l)} \bullet MCl_{2(l)} + H_2O_{(l)} + CO_2\uparrow \quad M=Ca;\ Sr \qquad [13]$$

Neste caso específico ocorre a remoção do estrôncio e do cálcio se presente na amostra. O sólido residual é, então, lixiviado com ácido clorídrico concentrado à temperaturas elevadas para que aconteça a decomposição da bastnaesita, segundo a equação 14.

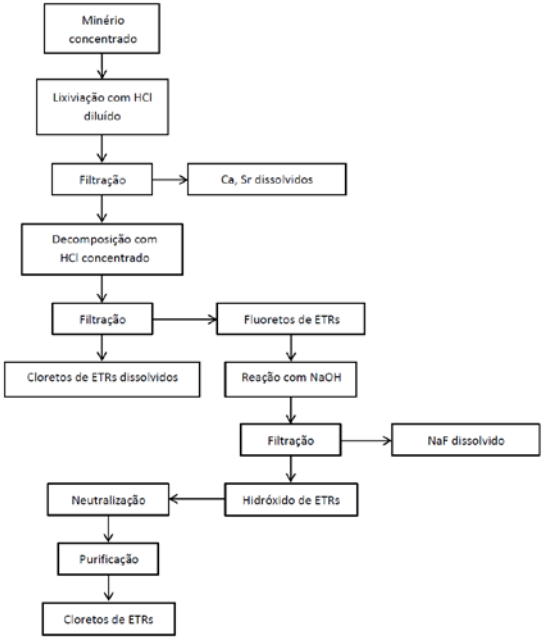
$$3ETRCO_3F_{(s)} + 6\ HCl_{(l)} \bullet 2\ ETRCl_{3(l)} + 3\ H_2O_{(l)} + 3\ CO_{2(g)} + ETRF_{3(s)} \quad (14)$$

Os fluoretos de terras raras, em sua grande parte, são insolúveis. Após a filtração é adicionado hidróxido de sódio à solução para aumentar a recuperação de ETRs, por meio da formação do hidróxido de ETRs, que deve ser separado do fluoreto de sódio residual que permaneceu em solução, conforme a equação 15.

$$ETRF_{3(s)} + 3\ NaOH_{(l)} \bullet 2ETR(OH)_{3(s)} + 3NaF_{(l)} \quad [15]$$

A solução de fluoreto de sódio residual e o excesso de hidróxido de sódio são eliminados pela lavagem com água. Em seguida os hidróxidos de terras raras podem ser dissolvidos mediante a lixiviação com HCl.

Os processos de purificação do hidróxido de terras raras dependem das impurezas lixiviadas, que em muitos casos são representadas por: cálcio, magnésio, ferro e tório. A purificação inclui, principalmente, precipitação fracionada e assim como vários métodos de extração líquido-líquido, podem ser utilizados orgânicos contendo aminas ou fosfatos. Após a purificação os cloretos de terras raras serão obtidos por evaporação da fase aquosa, fornecendo cloretos hidratados de terras raras, na forma $ETRCl_3 \cdot 6\ H_2O$. A Figura 3 mostra uma visão geral do processo (Gupta,*et al.* 2004; ANZAPLAN 2).



Fonte: DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2), Gupta 2004.

Figura 3. Tratamento da bastnasita via decomposição com HCl.

Há referências de que um complicador para o processo de lixiviação de minérios e/ou concentrados de bastnaesita com HCl diluído, é a presença de dolomita tendo em vista que esta espécie apresenta estabilidade próxima a da bastnasita frente ao ácido diluído. Caso o minério apresente também sulfatos pouco solúveis, como o bário ou chumbo, ou de outros minerais de terras raras que não podem ser decompostos por HCl (por exemplo a monazita) a utilização de *baking* com ácido sulfúrico poderá ser mais bem sucedida.

Os mesmos autores relatam que para um concentrado de bastnasita com 60% de OTRs a lixiviação com ácido clorídrico diluído possibilita uma melhora significante no clássico percentual de extração, na ordem de 70%, devido à remoção de cálcio e estrôncio. Posteriormente a esse tratamento químico inicial pode, ainda, ser feita a calcinação do material para remoção de dióxido de carbono, possibilitando a obtenção de um material contendo entre 85 a 90% em OTRs (Gupta, *et al.* 2004).

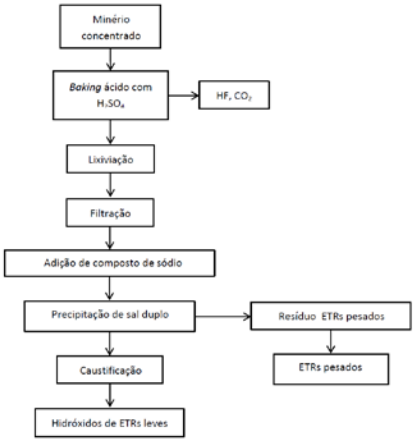
2.2.1 | Lixiviação de bastnaesita usando baking com ácido sulfúrico

Esse processo exige que o minério de bastnaesita seja misturado com ácido sulfúrico concentrado e aquecido a altas temperaturas. A partir da reação de sulfatação, os elementos de terras raras serão convertidos em sulfatos, mediante adição de água, enquanto os demais sulfatos pouco solúveis permanecerão no resíduo, conforme a equação 16 (Kul, *et al.* 2008).

$$2\ ETRCO_3F_{(s)}+3H_2SO_{4(l)} \bullet\ 2ETR_2(SO_4)_{3(s)}+2HF_{(l)}+2\ CO_{2(g)}+\ 2H_2O_{(l)} \quad (16)$$

Nesse caso serão empregadas menos etapas de processamento, já que não será necessário um tratamento individual para os fluoretos de terras raras. Porém o processo exige precauções especiais devido ao emprego de altas temperaturas e, ainda que, a liberação de HF, da etapa de *baking,* que é altamente corrosivo e tóxico (DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2)). Após o *baking* ácido a polpa resultante é lixiviada com água, para seguir nas etapas de purificação.

A Figura 4 apresenta uma visão geral do processo de *baking* ácido para minérios ou concentrados de bastnasita (DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2)).



Fonte: DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2).

Figura 4. Tratamento da bastnasita via *baking* ácido.

Outros autores, Shaw e Berber (1960), descreveram um processo em que o concentrado de bastnaesita foi dissolvido em ácido sulfúrico concentrado, a quente, sendo que as terras raras foram recuperadas como sulfatos solúveis. O processo do ácido sulfúrico foi empregado comercialmente para a purificação de terras-raras a partir da presença de elementos comuns, tais como Fe (ferro), Pb (chumbo), Si (silício), Ba (bário) que ocorrem no minério (Gupta, *et al.* 2004).

Segundo Gupta, *et al.* os concentrados de bastnaesita são processados na China também por aquecimento com ácido sulfúrico 98%, a 500°C em um forno rotativo. A matriz de fluocarbonato é, então, destruída. O dióxido de carbono (CO_2) e o ácido fluorídrico são liberados, e os ETRs são convertidos nos seus sulfatos. As terras raras são precipitadas como sulfato por meio de lixiviações com água e adição de cloreto de sódio. Subsequentemente, os sulfatos de terras raras são convertidos em hidróxidos, por meio da digestão com uma solução de soda cáustica concentrada. Os hidróxidos, em seguida, são dissolvidos em ácido clorídrico. A separação e a purificação das terras raras é feita por extração com solventes (Gupta, *et al.* 2004).

2.2.1 | Processo de cloração da bastnaesita em alta temperatura

Um outro processo utilizado para o tratamento de bastnasita consiste no uso de cloro gasoso aplicado aos seus minérios e/ou concentrados. Neste método o minério é misturado com carbono, sendo aquecido a temperatura de 1000°C. A cloração redutiva ocorre de acordo com a equação 17.

$$2ETR(CO_3)F_{(s)}+2C_{(s)}+3Cl_{2(g)} \bullet \ 2ETRCl_{3(s)}+F_{2(g)}+2CO_{2(g)}+2CO_{(g)} \quad [17]$$

Os demais elementos de base presentes na amostra também serão convertidos em cloretos assim como as terras raras. Nessa reação são obtidos compostos voláteis, enquanto os cloretos de ETRs, além de alguns outros compostos, como por exemplo, o cloreto de cálcio também podem ser obtidos como resultado da reação de fusão (DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2)).

O processo é bastante simples, e permitindo obter ETRs de alta qualidade além de ser eficiente em termos de custo. No entanto, não é mais aplicado comercialmente, devido à liberação de gás flúor. Além disso, existe a possibilidade de uma possível contaminação de ETRs por tório, que necessita de tratamentos sucessivos para sua eliminação.

2.3 | Lixiviação ácida da xenotima

O tratamento clássico da xenotima consiste no seu ataque com ácido sulfúrico concentrado (93%). Assim os fosfatos de terras raras são convertidos em sulfatos, em decorrência da lixiviação com H_2SO_4 concentrado, a 250-300°C, por 1-2h. O processo não é economicamente viável para concentrados que apresentem teores de xenotima inferiores a 10% de xenotima. Cerca de 80-90% dos elementos de terras raras podem ser solubilizados por esse método.

A recuperação de terras raras pelo processo de precipitação do sulfato duplo não se aplica nesse caso, devido à lixiviação do ítrio e outros elementos pesados em maiores proporções, os quais serão passiveis de recuperação sob condições mais seletivas de precipitação (DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1)).

A xenotima reage com ácido sulfúrico de acordo com a reação 18, a seguir:

$$2ETRPO_{4(s0}+3H_2SO_{4(l)} \bullet \ ETR_2(SO_4)_{3(l)}+3H_3PO_{4(l)} \qquad [18]$$

Vijayalakshmi, Mishra, Singh, Gupta (2001) estudaram o processo para recuperação de terras raras, a partir de um concentrado de xenotima através da digestão com ácido

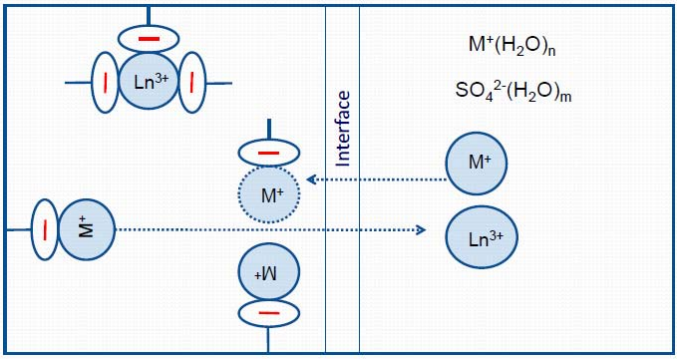
sulfúrico. O concentrado utilizado era uma xenotima de baixo teor (57% de terras raras leves, 27% Y_2O_3 e 15,6% de terras raras pesadas) e uma xenotima de alto teor (38% de terras raras leves, 41,8% Y_2O_3 e 20,55% de terras raras pesadas). Ambos os materiais foram testados, tendo sido alcançados percentuais de 98% de solubilização de terras raras. O licor de sulfato de xenotima foi processado para remover Th por precipitação seletiva com amônia e pirofosfato de sódio. A remoção de tório em ambos os sistemas foi quase completa devido à precipitação com amônia possibilitar sua extração junto com os elementos de terras raras leves. Consequentemente, o filtrado rico em tório apresentava ainda terras raras pesadas. Outras impurezas como ferro, urânio, sulfatos e fosfatos foram efetivamente removidos na precipitação de terras raras com ácido oxálico. Através desse processo foi possível obter um percentual de recuperação de 99%, em termos de terras raras totais obtidas, segundo os autores.

2.4 | Processo de lixiviação de argilas contendo ETRs por adsorção catiônica

As argilas de adsorção contendo ETRs tem sido lixiviadas, usando soluções concentradas de sais inorgânicos de cátions monovalentes (M_2SO_4 e MCl, onde M= Na^+ e NH_4^+). Durante a lixiviação os ETRs fisissorvidos podem ser dessorvidos e substituídos no substrato, pelos íons monovalentes que são transferidos para solução na forma de sulfatos ou cloretos solúveis. Os ETRs solubilizados podem, então, ser recuperados e separados como produtos finais de alta pureza, após as etapas de extração com solvente ou troca iônica.

Os ETRs podem, ainda, ser precipitados em mistura com ácido oxálico, formando oxalatos que podem ser convertidos em óxidos de elementos de terras raras, por meio de aquecimento a 900°C.

Um possível mecanismo de dessorção foi recentemente proposto por Moldoveneanu e Papangelakis (2012). Nesse trabalho foi utilizado um conjunto de soluções lixiviantes contendo cátions monovalentes (Li^+, Na^+, Cs^+ e NH_4^+), que foram comparadas em um sistema salino (sulfato versus cloreto). Os resultados de extração mais significantes foram obtidos com o sistema $(NH_4)_2SO_4$. Considerando a reversibilidade do processo de troca iônica, o mecanismo de dessorção está representado na Figura 5, a seguir.



Fonte: MOLDOVENEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Hydrometallurgy, 2012.

Figura 5. Proposta de mecanismo para dessorção de ETR de argilas com cátions monovalentes.

O mecanismo proposto pelos autores mencionados, anteriormente, refere que as partículas de argila possuem estruturas lamelares e uma substancial porosidade,

apresentando cargas negativas resultantes de uma substituição isomórfica. Esta carga negativa é balanceada pela presença de contraíons (Ln^{+3}) que são adsorvidos eletrostaticamente. Os cátions monovalentes M^+ da solução difundem-se entre os poros das partículas de argila para os sítios onde o Ln^{3+} está adsorvido. A reação característica de uma troca iônica (estequiometria 3:1 M^+:Ln^{3+}) acarreta a adsorção de M^+ e a dessorção de Ln^{3+}. A seletividade da troca iônica é determinada pelo $\bullet H_{Hidratação}$ dos íons e pela entropia/fator estérico, já que os cátions trivalentes balanceiam três sítios negativos mantendo uma grande esfera de hidratação.

Ainda os mesmos autores, Moldoveneanu e Papangelakis (2013) utilizaram como solução lixiviante sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) para recuperação de TR em diferentes argilas. Em alguns desses minerais, os elementos de TR passaram por processos típicos de adsorção, durante a sua formação, apresentando concentração entre 0,05 a 0,5%. Um procedimento de dessorção padronizado foi proposto pelos autores para investigar a influência das condições de dessorção, tais como a concentração das soluções, temperatura, pH e agitação e níveis de extração de terras raras. A partir desse procedimento os autores definiram as condições ideais para dessorção de ETRs de argilas lixiviação, principalmente para extração de TR entre 80-90% os quais utilizando faixas de pH 3-4 e temperaturas moderadas (<50°C), a fim de evitar a precipitação/perda de lantanídeos devido a hidrólise. Algumas faixas de concentração da solução dessorvente foram testadas, assim como o fluxo da velocidade da agitação. Os melhores teores percentuais de extração de ETR foram obtidos quando se utilizou uma maior concentração

de sulfato de amônio, o pH controlado em 3 e temperatura de 25°C, enquanto a velocidade da agitação praticamente não teve influência nos resultados dos ensaios.

Petropulu, *et al.,* 1996 apresentaram um estudo de recuperação de elementos de terras raras a partir de amostras de uma lama vermelha, que é um resíduo da produção da alumina, com composição semelhante à das argilas de adsorção. Nesse estudo foram analisados vários parâmetros como a concentração do agente lixiviante, tempo de lixiviação, temperatura, pressão, densidade da polpa, razão sólido/líquido. Foram utilizados HNO_3, HCl e H_2SO_4. Os melhores resultados foram obtidos quando o ácido nítrico foi utilizado. As melhores condições foram concentração 0,5M, tempo de lixiviação de 24 horas, temperatura ambiente, e uma razão de massa sólido/líquido da polpa de 1:10.

2.5 | Processo de lixiviação sequencial alcalina - ácida de monazita

Como forma clássica do processo de decomposição cáustica do concentrado de monazita é utilizada uma solução concentrada de NaOH a 140°C, com razão mássica estequiométrica sólido/líquido~1:1, sendo que o procedimento é realizado sob pressão. Os hidróxidos de ETRs e de tório são assim obtidos, enquanto o fosfato está presente na forma solúvel de fosfato de sódio, segundo as equações 19 e 20 (Gupta, *et al.* 2004, ANZAPLAN 1, Kim, *et al.* 2012).

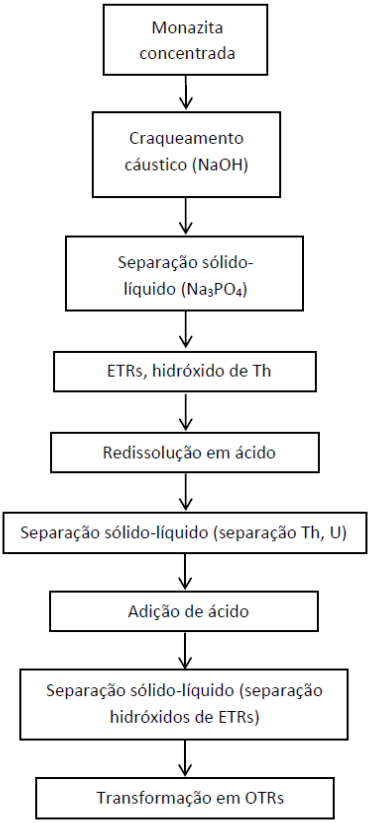
$$ETR(PO_4)_{(s)} + 3\ NaOH_{(l)} \bullet \quad Na_3PO_4 + REE(OH)_{3(s)} \qquad [19]$$

$$Th_3\ (PO_4)_{4(s)} + 12\ NaOH(l) \bullet \quad 3Th(OH)_{4(s)} + 12Na^{+} + 4PO_4^{3-} \qquad [20]$$

Os hidróxidos de ETRs e Th são separados da solução por filtração. A solução resultante é evaporada para cristalizar o fosfato de sódio, que é um produto comercializável. Os elementos de terras raras podem então ser seletivamente redissolvidos em pH ácido (entre 3,5 e 4) enquanto tório e urânio (e várias outras impurezas) permanecerão no resíduo sólido.

Dependendo do grau de seletividade da lixiviação, os elementos de terras raras podem ser cristalizados, ou submetidos a outras etapas de purificação, incluindo a extração com solvente. Caso o material tenha sido submetido à dissolução com ácido sulfúrico poderá ser realizada à precipitação com sal duplo.

O tratamento alcalino tem como atrativo comercial o fato de se obter um concentrado de valor comercial o fosfato de sódio (Na_3PO_4) que pode ser recuperado durante a lixiviação. Na Figura 6 encontram-se descritas as etapas do processo de craqueamento básico da monazita.



Fonte: DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1).

Figura 6. Craqueamento cáustico da monazita.

Rhoden e Peltier (1957) realizaram o processamento de um concentrado contendo terras raras, utilizando soda cáustica. A monazita, finamente moída, foi atacada com uma solução de hidróxido de sódio 60-70% a 140-150°C (Gupta, *et al.* 2004).

Segundo Gupta, *et al*. 2004, ainda existe um outro método de processamento, que emprega a digestão do minério com soda cáustica, a 170°C, sob pressão.

A dissolução direta de hidróxido de terras raras em ácido nítrico e a separação por extração de tório e urânio com TBP é um método atraente, porém não muito empregado, devido a interferências resultantes da oxidação parcial do cério. Um processo eficaz para remoção do tório, com alta pureza, é aquele que usa extração com solvente com alta concentração de aminas, que funciona bem com solução de sulfato (Gupta, *et al.* 2004).

2.4 | Processo de lixiviação sequencial alcalina – ácida da bastnaesita

Há outros autores que referem que a calcinação da bastnaesita entre 400-560°C leva à formação de óxidos de ETRs e óxidos de fluoretos de ETRs, que podem ser dissolvidos à temperatura ambiente. Com base nas suas características de fácil decomposição, o principal processo de concentração da bastnaesita consiste na calcinação seguida da lixiviação ácida carbonato de sódio-ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou calcinação-lixiviação com ácido clorídrico e cura com ácido sulfúrico concentrado (Huang, *et al.* 2014).

Durante o processo de calcinação, a maioria do flúor escapa sob a forma de HF devido à decomposição do fluorcarbonato e parte da fluorita é convertida em fluoretos insolúveis no processo de lixiviação ácida, o que por sua vez, reduz a taxa

de lixiviação de ETRs. Esse processo leva a formação de resíduos contendo flúor e consequentemente a maiores impactos ao meio ambiente.

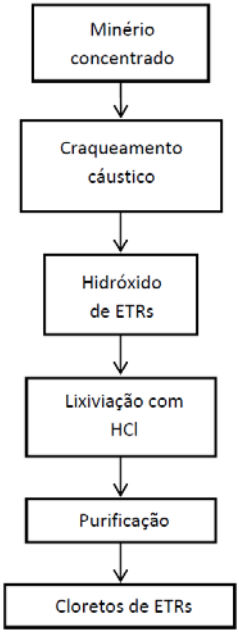
No processo de ustulação com carbonato de sódio, ocorre formação de NaF ao invés do HF. Por meio da lavagem do produto da calcinação e precipitação com cal, o fluoreto pode ser reciclado na forma de fluorita. Nesse processo o flúor pode ser convertido em fluoreto de cálcio e os ETRs em hidróxidos de ETRs, seguido de lixiviação ácida com HCl diluído formando cloretos de ETRs. O processo é útil para evitar a contaminação com flúor e permite obter uma solução de ETRs, tornando possível aumentar os percentuais de extração de terras raras (Huang, *et al.* 2014).

A lixiviação através da caustificação pode ser utilizada para decompor a bastnasita, principalmente quando acontece na presença de materiais refratários, que não são facilmente dissolvidos por ácidos como, por exemplo, zirconita, ou concentrado de bastnasita que contém monazita.

A primeira etapa na lixiviação caustica é a ebulição do minério com solução de NaOH altamente concentrada (>50% p/p) (Equação 21). Normalmente esta reação é realizada em temperaturas superiores a 140°C sob pressão.

$$ETR(CO_3)F_{(l)}+3NaOH_{(l)} \bullet \ ETR(OH)_{3(s)}+NaF_{(l)}+Na_2CO_{3(l)} \quad [21]$$

Os hidróxidos de terras raras permanecem no resíduo sólido, enquanto o fluoreto de sódio ou carbonato é dissolvido. Subsequentemente, o resíduo é lixiviado com HCl para dissolver as terras raras. Na Figura 7 podem ser vistas de modo simplificado, as etapas do processamento básico da bastnasita.



Fonte: DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2).

Figura 7. Craqueamento cáustico da bastnasita.

Kasey (1959) estudou a calcinação alcalina direta do minério que converte o fluoreto em fluoreto alcalino solúvel. Em seguida, o material pode ser lixiviado com água, seguido por separação dos sais de bário que não foram convertidos por filtração (Gupta, *et al.* 2004).

Yanhui, *et al.* 2012 estudaram o processo de decomposição da bastnasita e monazita por soluções alcalinas. A mistura formada pelo concentrado de ETRs e solução alcalina foi calcinada em diferentes temperaturas em forno elétrico tubular rotatório. Os efeitos da temperatura de calcinação na decomposição do minério, a razão da oxidação de óxido de cério, a remoção de flúor e fósforo foram utilizados como variáveis no processo. Os resultados mostraram que o percentual de decomposição de ETRs e a oxidação de cério foram respectivamente 95,8%, 93,7%, os ensaios foram realizados a 300°C.

2.5 | Lixiviação alcalina da xenotima

A xenotima é um mineral fosfatado que contem ítrio e terras raras pesadas, pode ser geralmente encontrada associada à pegmatita. No final da década de 1980, com o rápido aumento da importância do ítrio e dos ETRs pesados devido às aplicações tecnológicas, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento da ocorrência, extração e aplicação desses elementos foram intensificadas baseadas nos concentrados de monazita e bastnaesita. Esses concentrados, no entanto, apresentam naturalmente baixo teor de ETRs pesados. Porém a xenotima apresenta usualmente entre 25% e 60 % de Y_2O_3 e 40% de óxidos de ETRs, percentuais mais promissores que os demais concentrados citados anteriormente (Gupta, *et al.* 1998).

Os ETRs podem ser extraídos da xenotima por meio da lixiviação com ácido (citada anteriormente) ou pela lixiviação alcalina. Os processos adotados são similares aos utilizados para o tratamento da monazita. Apesar da existência de muitos

processos, tais como a cloração, a redução carbotérmica para a produção de carbonatos, a abertura do minério com flúor silicatos e a digestão com ácido clorídrico que são amplamente abordados na literatura, o tratamento alcalino ganhou preferência para extração comercial de monazitas na Índia.

Duas técnicas diferentes podem ser empregadas para o *break-down* de um concentrado de xenotima: lixiviação alcalina na faixa de temperatura de 100-140°C e a fusão alcalina com NaOH na faixa de temperatura de 400-600°C.

2.5.1 | Lixiviação alcalina

Na lixiviação alcalina o concentrado é adicionado a um reator de aço inoxidável, junto com uma quantidade pré-determinada de solução de NaOH. Esse reator poderá então fechado hermeticamente e inserido em um forno elétrico. A uma razão mássica sólido/líquido foi de 1:30. A agitação mecânica foi feita através da parte superior do reator, sendo que o reator é então aquecido até a temperatura de 140°C. Após o término da lixiviação e com o esfriamento o material foi lavado com água e o licor inicial contendo fosfato foi coletado. O resíduo da lixiviação foi tratado com 30% de ácido nítrico e filtrado. Os elementos de terras raras podem ser precipitados do licor de lixiviação como oxalatos através da adição de uma solução saturada de ácido oxálico. Os oxalatos podem ser calcinados a 700°C, para se obter óxidos de ETRs (Gupta, *et al.* 1998).

Alex, Suri e Gupta (1998) realizaram testes de lixiviação alcalina com um concentrado de xenotima na faixa de temperatura de 100- 140°C. Para os testes de lixiviação os melhores resultados de extração de terras raras foram obtidos

quando: a concentração de hidróxido de sódio foi 21 vezes maior que a quantidade de amostra, temperatura de 140°C em 5 horas de experimento.

2.2.2 | Fusão alcalina

Esse processo segundo Gupta (1998) pode ser aplicado tanto para xenotima quanto para monazita. Nesse processo o concentrado pode ser misturado a uma quantidade pré-determinada de NaOH. A mistura pode então ser adicionada a um reator de aço submetido a diferentes temperaturas e tempos de reação. Após reação o material em temperatura ambiente foi submetido a uma lixiviação com água. O resíduo da lixiviação foi lavado com água quente e o filtrado recolhido. Em seguida o resíduo foi tratado da mesma maneira como descrito no procedimento anterior (Gupta, *et al.* 1998).

Existem ainda outros processos nos quais a xenotima finamente dividida é submetida à fusão com soda cáustica a 400°C ou misturada ao carbonato de cálcio a 900°C por várias horas.

Após a lixiviação dos fosfatos com água, o resíduo dos hidróxidos pode ser dissolvido utilizando uma quantidade mínima de ácido clorídrico e filtrado para retirada de impurezas como sílica, cassiterita, etc. As terras raras são recuperadas por precipitação na forma de oxalato.

Alex, Suri e Gupta (1998) realizaram testes de fusão alcalina de um concentrado de xenotima na faixa de temperatura de 400-600°C. Para testes de fusão alcalina o tempo de duração dos experimentos não teve efeito sobre a extração de terras raras. Um período mínimo de 1,5 horas de calcinação foi suficiente.

O aumento de temperatura de 400 para 600°C resultou em um aumento percentual de recuperação de 45 para 75%. Foi observado também que um aumento da razão mássica da carga de hidróxido de 1: 2,5 para 1: 10 o percentual de recuperação de 75 para 95%.

Ambos os processos foram efetivos na recuperação de terras raras em um concentrado de xenotima considerando as condições estudadas.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tratamento ácido da monazita depende principalmente da razão ácido/minério, da temperatura e da concentração do ácido. O tório, urânio e outros elementos de terras raras podem ser seletivamente separados por precipitação.

A decomposição da monazita, através do *baking* ácido, pode ser realizada utilizando ácido sulfúrico concentrado com temperatura entre 200-300°C por 2 horas. Através dessas condições torna-se possível obter, após a lixiviação com água os sulfatos solúveis de ETRs, enquanto as demais espécies permanecem dissolvidas.

A adição de ácido oxálico, após a lixiviação, permite a precipitação de ETRs na forma de oxalatos que são pouco solúveis. Por meio da caustificação do oxalato tem-se, então, a formação do hidróxido insolúveis. Sendo assim, oxalato de sódio pode ser dissolvido e o ácido oxálico poderá ser recuperado e reutilizado nas operações seguintes.

A lixiviação ácida da bastnasita é geralmente realizada com HCl diluído, à temperatura ambiente, permitindo a dissolução dos carbonatos presentes em sua composição. Nessas condições a bastnasita é estável. Sendo assim, após essa etapa faz-se necessário o tratamento com HCl concentrado e a altas temperaturas para a sua decomposição.

Um complicador para o processo de lixiviação com HCl diluído é a presença de dolomita tendo em vista que essa espécie apresente estabilidade semelhante a da bastnasita frente ao ácido. Caso o minério apresente também sulfatos pouco solúveis, como o de bário ou de chumbo, ou de outros minerais

de terras raras que não podem ser decompostos por HCl (por exemplo a monazita), a utilização de *baking* com ácido sulfúrico poderá ser mais bem sucedida.

O processo de *baking* é, entretanto, diferente quando acontece com HCl. Nesse caso serão empregadas menos etapas de processo, já que não será necessário um tratamento individual para os fluoretos de terras raras. Porém o processo exige precauções especiais devido ao emprego de altas temperaturas e, ainda, a liberação de HF que é altamente corrosivo e tóxico.

A rota de decomposição deverá ser escolhida de acordo com cada minério. Além dos fatos mencionados anteriormente os custos operacionais devem ser levados em consideração. O ácido sulfúrico é um reagente mais barato que o ácido clorídrico, mas depende dos outros elementos co-lixiviados, enquanto o ácido clorídrico é muito mais fácil de ser regenerado. A lixiviação com HCl é pobre em álcalis e terras alcalinas, sendo possível obter uma boa taxa de recuperação de HCl.

Quanto a lixiviação após o *baking* ácido com HCl, as etapas de purificação dependem fortemente dos elementos co-lixiviados, além da composição individual de terras raras.

Pode ser utilizada, ainda, a purificação pela precipitação com sal duplo que é um método simples e eficaz. Na presença de metais alcalinos, os sulfatos de terras raras formam sais duplos, quando formados por terras raras leves esses sais são pouco solúveis, sendo assim, quanto mais pesado o elemento mais solúvel será o sal. Assim, através da adição de um sal de sódio (tipicamente NaCl) ao conteúdo da lixiviação da bastnasita, os terras raras são precipitados seletivamente em

um processo bastante simples, conforme a equação abaixo (DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2)).

$$ETR_2(SO_4)_{3(l)} + 2\ NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(l)} \bullet 2\ NaETR(SO_4)_{2(s)} + 2\ HCl_{(l)}$$

Entretanto, uma vez que alguns elementos de terras raras pesadas são valiosos, os ETRs residuais da solução não devem ser descartados, mas também deverão ser transformados em produtos. Isto pode, por exemplo, ser realizado por precipitação de oxalatos ou por extração com solvente.

Sais duplos precipitados podem ser caustificados para obtenção de hidróxidos de terras raras conforme demonstrado na equação a seguir.

$$NaETR(SO_4)_3 + 3\ NaOH \bullet ETR(OH)_3 + 2\ Na_2SO_4$$

A separação de alguns elementos individuais pode ser obtida a partir de hidróxidos de terras raras através da adição de alguns intermediários. Nitratos, cloretos e sulfatos podem ser formados por dissolução dos hidróxidos no ácido correspondente seguida de cristalização do produto. Através da adição de carbonato aos hidróxidos, seguido de precipitação e posterior calcinação ocorre a formação de óxidos.

A cloração redutora da bastnasita possibilita a formação de compostos voláteis, enquanto os cloretos de ETRs, além de alguns outros elementos, como por exemplo, o cálcio pode ser coletado na fusão.

O processo é bastante simples, e permite obter ETRs de alta qualidade além de ser eficiente em termos de custo. No entanto, não é mais aplicado comercialmente, devido à

quantidade significativa de flúor presente. Além disso, existe uma possível contaminação por tório que pode inviabilizar o processo.

O tratamento ácido da xenotima com H_2SO_4 concentrado permite a conversão dos fosfatos de terras raras em sulfatos solúveis. Porém, o processo não é economicamente viável para concentrados que apresentem menos que 10% de xenotima.

A recuperação de terras raras através do tratamento químico da xenotima pelo processo de precipitação do sulfato duplo não é possível devido ao ítrio e outros elementos pesados não serem solúveis nessas condições.

Para tratamento das argilas de adsorção condições mais brandas podem ser utilizadas através de uma série de soluções salinas lixiviantes contendo cátions monovalentes (Li^+, Na^+, Cs^+ e NH_4^+) no sistema (sulfato x cloreto).

As condições ideais para lixiviação, principalmente para obter uma extração de ETRS entre 80-90%, são faixas de pH 3-4 e temperaturas moderadas (< 50 °C) a fim de evitar a precipitação/perda de lantanídeos devido a hidrólise.

Através da decomposição cáustica do concentrado de monazita os hidróxidos de ETR podem ser separados por filtração e a solução resultante é evaporada para cristalizar o fosfato de sódio, que é um produto comercializável.

Os elementos de terras raras podem ser seletivamente dissolvidos em pH ácido (entre 3,5 e 4) enquanto tório e urânio (e várias outras impurezas) permanecem no resíduo sólido.

O tratamento alcalino tem como principal atrativo comercial a possilbilidade de obtenção de um subproduto que pode ser recuperado durante a lixiviação. Esse subproduto, fosfato trissódico, é recuperado na primeira etapa do processo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, ALCÍDIO. Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcídio Abrão. Rio de Janeiro: CETEMlCNPq, 1994.

ABREU, D. R.; MORAIS, C. A. Minerals Engineering, vol. 23 , pág. 536–540, 2010.

ALEX, P., SURI, A. K., GUPTA, C. K. Processing of xenotime concentrate. Hydrometallurgy. vol. 50, p. 331–338, 1998.

BARGHUNSEN, J. JR., SMUTZ, M. I. Industrial na Engineering Chemistry, v.50, p. 1754-1755, 1958.

BRADY, P., CYGAN, R., NAGY, K., 1996. Molecular controls on kaolinite surface charge. J.Colloid Interface Sci. 183, 356–364.

BRUQUE, S., MOZAS, T., RODRIGUEZ, A., 1980. Factors influencing retention of lanthanide ions by montmorillonite. Clay Miner. 15, 413–420.

CHI, R., XU, Z., 1999. A solution-chemistry approach to the study of rare earth precipitation by oxalic acid. Metall. Mater. Trans. B 30B, 189–195.

CLARK, A., ZHENG, S., 1991. China's rare earth potential, industry and policy. Materials Science Forum. International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses, January 23–25, HatYai, Thailand, 1991. Trans Tech Publications, Switzerland, pp. 577–602

DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 1). REE-Extractionn from phosphate minerals. http://www.anzaplan.com/. (acessado em: 3 de setembro de 2013).

DOFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungs-gesellschaft mbH (ANZAPLAN 2). Extraction of rare earths from bastnaesite. http://www.anzaplan.com/. (acessado em: 3 de setembro de 2013).

GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, International Materials Reviews, vol. 37, n^{o} 5, 1992.

GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.

HUANG, Y.; ZHANG, T.; DOU, Z.; LIU, J.; TANG, F. Journal of rare earths, vol. 32, n° 11, pp. 1043, 2014.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. Hydrometallurgy, vol. 113-114, pág. 67–78, 2012.

KUL, M.; TOPKAYA, Y.; KARAKAYA, I.; Hydrometallurgy vol. 93, pág. 129–135, 2008.

MACKOWSKI, S. J.; A.U.; RAITER, R.; A.U.; DIANELLA.; A.U.; SOLDENHOFF, K. H.; A.U.; HO, E. M.; A.U. Arafura Resources Limited, A.U. Recovery of rare earth elements. US. 7993612B2. 13 may. 2008. 9 aug. 2011.

MOLDOVENEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Hydrometallurgy, vol. 117-118, p 71-78, 2012.

MOLDOVENEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Hydrometallurgy, vol. 131–132, p 158–166, 2013.

PETROPULU, M. O.; LYBEROPULU, TH.; OCHSENKYHN, K. M.; PARISSAKIS, G. Analytica Chimica Acta, vol.319, 249-254, 1996.

PILKINGTON, E.S.; WYLE, A.W. Journal of the Society of Chemical Industry, London, v.66, p.387-393, nov.1947.

ROSENTAL, S. Terras Raras, Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, Capítulo 36 – pág. 817 - 840 , 2008.

RU'AN, C., 1988. Extraction of rare earths from a low-grade, kaolinitic ore by percolation leaching. In: Bautista, R.G., Wong, M.M. (Eds.), Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale (PA), pp. 227–234.

VIJAYALAKSHMI, R.; MISHRA, S.L.; SINGH, H.; GUPTA, C.K. Hydrometallurgy, vol. 61, pp. 75-80, 2001.

YANHUI, X.; HAIJIAO, L.; ZHIJUN, M.; JIANGUO, C.; WENJI, Z. Journal of rara earths, vol. 30, n°. 2, pág 155, 2012.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em http://www.cetem.gov.br/series.

Últimos números da Série Estudos e Documentos

SED- 83 – **Tópicos Sobre a Reciclagem de Metais e Sustentabilidade.** Ronaldo Luiz Correa dos Santos, 2014.

SED-82 – **Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-Raras: Lâmpadas fluorescentes.** Bruno Marques Machado Bardano, 2014.

SED-81 – **Lítio: Um Mineral Estratégico.** Paulo Fernando Almeida Braga e Silvia Cristina Alves França, 2013.

SED-80 – **Sustainable development indicators concerning the natural stone sector.** Carlos Cesar Peiter, 2011.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: http://www.cetem.gov.br

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.