

# ESTUDOS PRELIMINARES DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE MINÉRIOS CONTENDO TERRAS-RARAS

**Juliana Oliveira Duarte**

Aluna de Graduação em Engenharia de Química, 5º período, Unigranrio  
Período ESTÁGIO/CETEM: setembro de 2014 a setembro de 2015.

[jduarte@cetem.gov.br](mailto:jduarte@cetem.gov.br)

**Vanessa Monteiro Ribeiro**

Coorientador, M Sc. Química Industrial.

[vmonteiro@cetem.gov.br](mailto:vmonteiro@cetem.gov.br)

**Ronaldo Luiz C. dos Santos**

Orientador, M Sc. Engenheiro Químico.

[rsantos@cetem.gov.br](mailto:rsantos@cetem.gov.br)

## Abstract

Rare earth elements have similar physicochemical properties offering many possibilities for applications and uses. Such properties increase interest in the extraction of these elements present in some minerals such as monazite, xenotime and bastnaesite. Extraction processes of rare earth elements, as rule, comprise physical processing steps followed by chemical processing. Chemical processing on industrial scale uses generally very high acid and alkaline conditions, most commonly more than 8M, and higher temperatures (above 150°C) to dissolve monazite. Samples used in this study are representative of multi mineral secondary source, containing monazite (around 3% w/w). Leaching tests used H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and HCl concentration 4M, at temperatures of 25°C and 90°C. Sulfuric acid baking/water leaching test were carried out varying amount of acid between 200kg acid/t sample and 500kg acid/t sample. Hydrochloric acid (90°C) showed better results, regarding rare earth solubilization, in comparison with other acid systems. Baking sulfuric/water leaching process was also effective, showing an average extraction for the lighties rare earth, around 80%, although using smaller quantities of acid and lower temperatures, than those ones practiced in industrial scale.

**Keywords:** acid leaching, rare-earth, baking acid.

## Resumo

Elementos de terras raras apresentam propriedades físico-químicas similares que oferecem muitas possibilidades de aplicações e usos. Tais propriedades aumentam o interesse na extração destes elementos presentes em alguns minerais como a monazita, xenotima e bastnaesita. Os processos de extração dos elementos de terras raras, como regra, compreendem as etapas de processamento físico seguido por transformação química. O processamento químico em escala industrial utiliza geralmente condições enérgicas de concentração ácida e alcalina, maiores que 8M, e temperaturas mais elevadas (acima de 150°C) para dissolução da monazita. As amostras usadas neste estudo são representativas de fontes secundárias minerais, contendo monazita (cerca de 3% /w). Os testes de lixiviação utilizaram H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HCl na concentração 4M, nas temperaturas de 25°C e 90°C. Os testes de *baking* com ácido sulfúrico/lixiviação com água foram realizados com quantidade de ácido variando entre 200 kg amostra de ácido/t e 500 kg amostra de ácido/t. O ácido clorídrico (90°C) apresentou os melhores resultados, em relação a solubilização de terras raras, em comparação com outros sistemas ácidos. O *baking sulfúrico* / lixiviação com água também foi eficaz, mostrando uma extração média dos ETRs leves, da ordem de 80%, embora usando menores quantidades de ácido e temperaturas mais baixas do que as utilizadas em escala industrial.

**Palavras chave:** lixiviação ácida, terras-raras, *baking* ácido.

## 1. INTRODUÇÃO

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os 15 elementos de transição da tabela periódica de número atômico 57 (lantânio) até 71 (lutécio) como lantanídeos. O ítrio ( ${}_{39}\text{Y}$ ) e o escândio ( ${}_{21}\text{Sc}$ ) são incluídos nesse grupo devido as suas propriedades físico-químicas que são semelhantes a desses elementos. Estes elementos também conhecidos como terras-raras (ETRs) apresentam propriedades físico-químicas similares que lhes conferem a possibilidade de usos muito especiais. Podem, ainda, ser classificados em leves (elementos do lantânio ao promécio), médios (samário, európio e gadolínio) e pesados (térbio ao lutécio, incluindo ítrio e escândio (Abrão, 1994).

Atualmente existe o conhecimento de que as reservas de terras-raras e seus depósitos são abundantes. Os elementos terras-raras são geralmente encontrados juntos na natureza nos minerais bastnaesita, monazita, xenotima, que tem sido os mais importantes comercialmente até então (Gupta e Krishnamurthy, 1992). As fontes de ETRs estão distribuídas de maneira ampla no cenário mundial. A China apresenta em seu território cerca de 40% das reservas mundiais de terras raras, seguida pelo Brasil (16%) e EUA (10%). (DNPM, 2014). É sabido que, atualmente, a China controla 89% da produção mundial de ETRs. Em razão disso a busca por fontes alternativas de terras raras é vista como uma ação prioritária e estratégica por diversos países demandantes desses elementos. (USGS, 2014; Loureiro, 2013). Para extração de ETRs os minérios como monazita, bastnaesita e xenotima, em geral, passam por etapas iniciais de beneficiamento físico, seguido do processamento químico. O processamento químico poderá ser feito através do tratamento ácido, ou por meio do tratamento alcalino. (Kim, *et al.* 2012).

Com o intuito de estudar alternativas mais brandas de solubilização/extração de ETRs foram empregados, nesse estudo, diferentes sistemas ácidos os quais foram comparados com o tratamento de *baking* com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguido de lixiviação com água.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo realizar ensaios preliminares de lixiviação ácida de amostras de monazita (teor máximo 3%) em condições menos drásticas, do que aquelas executadas em processos industriais, de modo a identificar possibilidades de redução de consumo de reagentes e de energia no processo.

## 3. METODOLOGIA

Os testes à temperatura ambiente utilizaram um reator de plástico com capacidade para 2L. O reator foi equipado com um agitador mecânico, dotado de controle digital de velocidade (IKA RW20), que foi mantida constante em 300rpm.

Os testes a  $90^\circ\text{C}$  foram realizados em um reator Pyrex com capacidade para 2L. O reator apresentava uma tampa vazada para o acoplamento de termômetro controlador, agitador mecânico com controle de velocidade digital (IKA RW20) e condensador.

As amostras utilizadas foram identificadas como A e B, ditas como contendo elementos de ETRs. Essas amostras foram previamente caracterizadas de maneira expedita pelo SCT/CETEM, confirmando a presença de monazita.

Em todos os testes foram retiradas duas alíquotas da amostra sólida, antes e após os ensaios, para serem analisados os teores dos elementos das terras-raras.

A extração/solubilização foi calculada a partir dos resultados analíticos obtidos pelo método de ICP-OES tendo sido realizada pela SCT/COAM/CETEM. Os percentuais de extração foram determinados pela diferença entre o teor de cada um dos ETRs na amostra, antes e após, cada um dos ensaios.

*Ensaio utilizando sistema ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ )*

Foram realizados ensaios com soluções 4M de HCl, 4M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 4M de HNO<sub>3</sub>. Os ensaios tiveram duração de 3 horas, com variação de temperatura de 25°C e 90°C.

#### **Ensaios de calcinação (baking ácido) / lixiviação com água**

Os testes foram realizados em um reator Pyrex com capacidade para 500ml. A calcinação utilizou 100g de amostra, que foi colocada em contato com diferentes volumes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, 22ml e 55ml correspondendo respectivamente a (200kg de ácido/t de amostra) e (500kg de ácido/t de amostra). Após a mistura do ácido as amostras formaram pastas com diferentes viscosidades. O material foi mantido em repouso, à temperatura ambiente por 30 minutos (processo esse chamado de “cura” do material). Em seguida o material foi calcinado em mufla, sendo mantido a 250°C durante 3 horas.

Após o resfriamento e o material atingir temperatura ambiente a lixiviação com 1L água foi realizada, segundo a metodologia mencionada anteriormente para o processo de lixiviação.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Baking/lixiviação**

Os ensaios preliminares de *baking*/lixiviação foram representados pelos testes identificados como 1Ab, 2Ab, 3Bb e 4Bb . Os resultados de extração estão destacados abaixo, Figuras 1a e 1b, mostrando a extração dos ETRL, ETR(M) (Sm e Eu) e ETR(P) (Gd em diante).

A Figura 1A mostra as extrações obtidas para os ETR leves (La (79,3%), Ce (80,71%), Pr (79,82%), Nd (79,11%)) em relação aos ETR(M) (Sm (73,92%) e Eu (73,15%)).

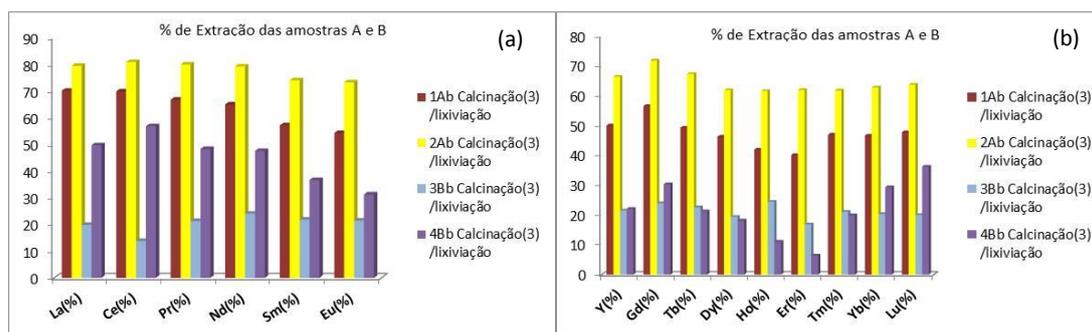


Figura 1: Percentuais de extração das amostras A e B para elementos de fração leve-média (a) e elementos de fração pesada (b) (Legendas: <sup>(3)</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Foi possível observar que o aumento da quantidade de ácido usado durante a cura de 200kg de ácido/t de amostra para 500kg de ácido/t de amostra, propiciou o aumento da extração, conforme mostram os resultados 1Ab com 70% e 2Ab com 79% e entre 3Bb com 19,8% e 4Bb com 49,6% (utilizando como referência o lantânio), o mesmo perfil também foi observado para os demais elementos.

### **Ensaios utilizando sistema ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HCl)**

De acordo com os histogramas das Figuras 2 e 3, os melhores resultados de extração na amostra B tanto para fração leve quanto para fração pesada foram obtidos com as maiores temperaturas independentemente do ácido utilizado.

No sistema utilizando ácido sulfúrico, para os elementos de fração leve presentes na amostra B observou-se que o aumento de temperatura de 25°C para 90°C favoreceu os resultados de extração possibilitando percentuais de recuperação 62% para o Ce. Nos elementos de fração pesada presentes na amostra B um aumento de temperatura também favoreceu a obtenção de melhores resultados. Os percentuais de extração ficaram entre 58% e 65%.

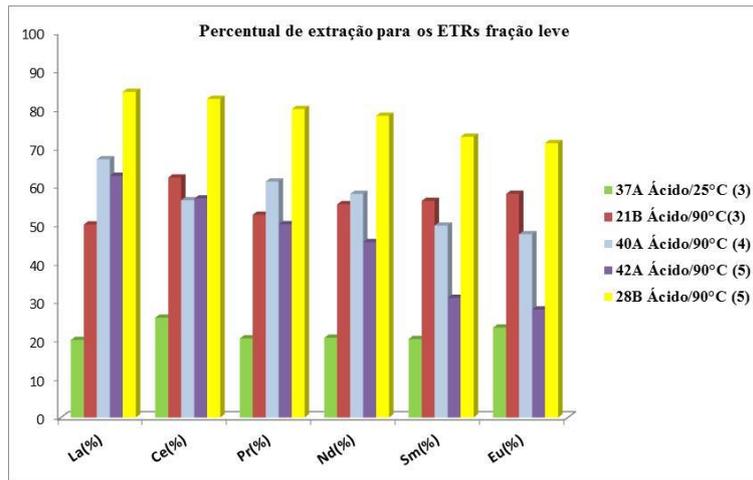


Figura 2: Percentuais de extração para os ETRs fração-leve após ensaio com sistema ácido.  
 Legendas: <sup>(3)</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; <sup>(4)</sup> HNO<sub>3</sub>; <sup>(5)</sup> HCl

Para o sistema nítrico os elementos de fração leve da amostra A apresentaram um percentual de extração entre 48% e 67%, sendo nesse caso representativo para o elemento La na temperatura de 90°C. Por outro lado a 25°C a extração correspondeu a 29,34% para o La.

Por outro lado o aumento da temperatura no sistema nítrico não favoreceu o aumento da solubilização para os elementos de fração pesada. Foram obtidas extrações médias da ordem de 40%. Nesse caso é provável que tenha acontecido um a dissolução preferencial das demais espécies mineralógicas em relação a monazita.

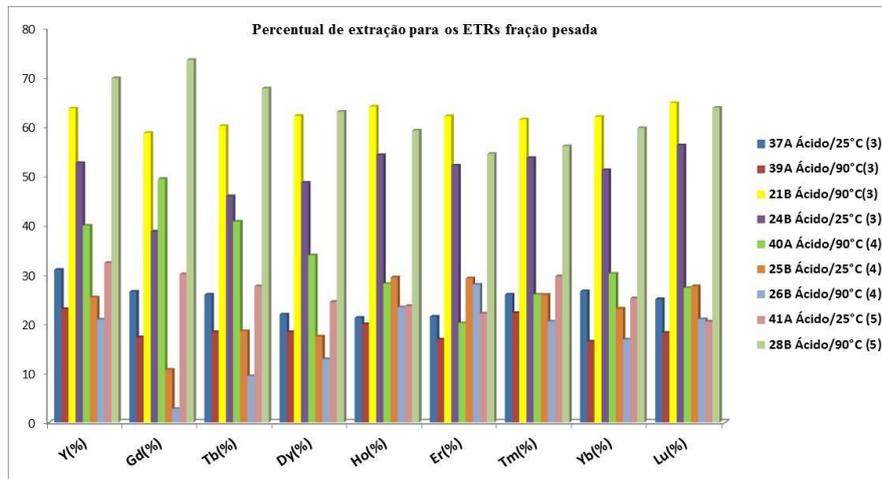


Figura 3: Percentuais de extração para os ETRs fração pesada após ensaio com sistema ácido.  
 Legendas: <sup>(3)</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; <sup>(4)</sup> HNO<sub>3</sub>; <sup>(5)</sup> HCl

Os resultados de extração/solubilização no sistema clorídrico foram maiores na temperatura de 90°C para as amostras A e B. Os maiores percentuais de extração, Figura 2, foram obtidos nos ensaios com a amostra B a 90°C correspondendo a: 84,5% (La); 82,7% (Ce); 80,0% (Pr); 78,2% (Nd); 72,9% (Sm); 71,2% (Eu). Por outro lado a amostra A, apresentou resultados de extração/solubilização inferiores aqueles obtidos para amostra B tendo variado entre 28%(Eu) e 63%(La).

A fração pesada presente na amostra B, Figura 3, apresentou o mesmo perfil de extração/solubilização obtido para os ETRs de fração leve. A extração média dos elementos pesados foi aproximadamente 65%, variando entre 54%(Er) e 73,5%(Gd).

## 5 CONCLUSÕES

- ✓ O aumento da quantidade de ácido usado durante o processo de *baking* de 200kg de ácido/t de amostra, para 500kg de ácido/t de amostra favoreceu o aumento da extração dos ETRs, conforme mostram os resultados para os ensaios 1Ab e 2Ab, vistos anteriormente.
- ✓ Foi verificado no processo de *baking* ácido nesse estudo, que ainda que não se tenha utilizado condições mais enérgicas de temperatura (300-800°C) e de quantidade de ácido (1000-1500 kg ácido/t minério), tal como nas práticas industriais, foi possível obter uma resposta positiva na, aproximadamente na média de (70%) , em termos de solubilização dos ETR nas condições ensaiadas para ambas as amostras. Esse fato aponta para a possibilidade de otimizar essas condições , mediante a realização de um estudos posteriores.
- ✓ Em termos de suscetibilidade de solubilização das amostras A e B, foi possível observar que o sistema HCl (4M), a 90°C, apresentou um desempenho superior aos demais sistemas ácidos testados, a saber: HNO<sub>3</sub>(4M, a 25 e 90°C) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4M, a 25 e 90°C). O sistema clorídrico apresentou percentuais de extração para a amostra B a 90°C, sendo as extrações mais elevada para La 84,5% e Ce 82,7%, o mesmo perfil foi observado para os demais elementos.

## 4 AGRADECIMENTOS

Ao CETEM e ao CIEE pela oportunidade de estágio; ao SCT/COAM/CETEM pelas análises realizadas ; aos orientadores e ao técnico químico Vinicius Souza Ribeiro.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, ALCÍDIO. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- LOUREIRO, F. E. L. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. 2013.
- GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**, International Materials Reviews, vol. 37, no 5, 1992.
- KIM, E. ; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**, vol. 113-114, pág. 67–78, 2012.
- Departamento Nacional de Produção Mineral, **Sumário Mineral, 2014**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>. Acessado em 22 de maio de 2015.
- U.S. Geological Survey, **Mineral Commodity Summaries**, February 2014. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf>. Acessado em 22 de maio de 2015.
- CBMM Technology Suisse, **Niobium technology supplier**. Disponível em: <http://www.cbmm.com/us/p/108/home.aspx>. Acessado em 22 de maio de 2015.