

Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras e outros elementos de interesse: enriquecimento de La por rota fluorídrica/sulfúrica

Studies of hydrometallurgical technologies for rare-earth ores and other elements of interest: enrichment of La by hydrofluoric/sulfuric route

Willen Rodrigues B. da Silva
Bolsista PCI, Téc. Químico.

Marisa Nascimento
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

O trabalho a seguir buscar apresentar os resultados de um processo de enriquecimento mineral com foco em terras-raras, tendo como seu representante o lantânio. O trabalho visa observar o comportamento de lixiviação de coprodutos e outros elementos da amostra sólida. A amostra de trabalho foi um concentrado mineral brasileiro contendo terras raras leves que são predominantes na amostra. O método de concentração utilizado foi lixiviação com ácido fluorídrico e sulfúrico. Foram realizados 18 testes variando os parâmetros de tempo e temperatura de lixiviação, volume de HF 40%, H₂SO₄ e água, assim como a massa de amostra. Os resultados mostraram que em todos os ensaios, mesmo com a variação de parâmetros não houve perda de lantânio na amostra, havendo então apenas diferentes níveis de extração de coprodutos e contaminantes, com as taxas de enriquecimento de lantânio na amostra sólida variando de 23,5% a 181,7%.

Palavras chave: Lixiviação, enriquecimento, terras-raras.

Abstract

The following work seeks to present the results of a mineral enrichment process focusing on rare earths, having lanthanum as its representative. The work aims to observe the leaching behavior of co-products and other elements of the solid sample. The working sample was a Brazilian mineral concentrate containing light rare earths that are predominant in the sample. The concentration method used was leaching with hydrofluoric and sulfuric acid. 18 tests were performed varying the parameters of time and temperature of leaching, volume of 40% HF, H₂SO₄ and water, as well as the sample mass. The results showed that in all tests, even with the variation of parameters, there was no loss of lanthanum in the sample, with only different levels of extraction of co-products and contaminants, with lanthanum enrichment rates in the solid sample ranging from 23.5 % to 181.7%.

Key words: leaching, enrichment, rare-earths.

1. Introdução

As terras-raras (TR), como um grupo, constituem $8 \times 10^{-3}\%$ do peso da crosta terrestre. Eles ocorrem em uma variedade de minerais, alguns dos quais são de interesse comercial, como a monazita. Ela é um mineral fosfatado de terras-raras leves (Pietrelli et al., 2002). Devido à concentração de TR nos minérios aos quais se encontram associadas o processo para sua extração é muitas das vezes complexo, necessitando de reações químicas enérgicas com o uso de vários tratamentos ácidos ou alcalinos, como a lixiviação.

Após a lixiviação, geralmente com H_2SO_4 , as TR são recuperadas por precipitação como oxalatos ou sulfato duplo de TR e sódio para armazenamento e obtenção de uma separação bruta em frações leves e pesadas. Estes compostos são então convertidos nos sais comerciais de terra- desejados (Ibrahim e El-Hussaini, 2007). O ácido fluorídrico também pode ser usado junto ao ácido sulfúrico como agente lixiviante, HF já é utilizado em processos de obtenção de TR (Yang et al, 2020).

2. Objetivos

Verificar como processos hidrometalúrgicos de lixiviação com ácido fluorídrico e sulfúrico permitem a solubilização de coprodutos e contaminantes da amostra e como isso influencia no enriquecimento de terras-raras no produto sólido final.

3. Material e Métodos

Os 18 ensaios foram realizados em reator de teflon, aquecido em banho térmico de glicerina. Uma massa de amostra (que variou entre 20 e 40 g) foi incorporada a uma mistura de água (entre 0 e 23 g) e ácido fluorídrico 40% (entre 6 e 18g de massa de HF contido na solução 40%). Uma quantidade de ácido sulfúrico 98% (entre 5 e 9,28 g) foi também adicionada ao reator em todos os ensaios. As massas reacionais foram reagidas por tempos (entre 0,5 e 3 h) e temperaturas (entre 50 e 90 °C) determinadas para cada teste.

Ao final do tempo reacional e após resfriamento, as misturas foram centrifugadas por 40 min à 3500 rpm e o licor foi separado. Os resíduos sólidos então foram lavados com 100 mL de água deionizada e em seguida, resíduos sólidos e águas de lavagem foram separados por filtração em funil de Büchner. Os resíduos foram então secos em estufa à 60°C por 24 h. Os licores, as lavagens e os resíduos finais de lixiviação foram encaminhados para análise química em ICP. O elemento La foi utilizado como referência da concentração de terras raras nas amostras analisadas.

4. Resultados e Discussão

Após a análise no ICP foram considerados os percentuais de diversos elementos contidos para avaliar o processo de enriquecimento. Como buscou-se a concentração de La na amostra, todos os outros elementos foram tratados como indesejáveis. Informações sobre a caracterização química e mineralógica da amostra poderá ser consultada na literatura (Nascimento, 2021). O percentual de La na amostra inicial foi de 0,0243%.

Após os ensaios, o enriquecimento de La na amostra variou entre 23,5 e 181,7%. Não houve perda significativa de La na lixiviação em todos os ensaios realizados. A partir dos dados dos resultados as maiores taxas de enriquecimento de La ocorreu nos ensaios com uma relação de 1,25 de ácido/amostra. O ensaio com menor percentagem de enriquecimento de La foi o de menor quantidade de HF utilizado e menor quantidade de amostra inicial. A diferença de massa antes e depois da lixiviação apontou que quanto maior a perda de massa maior o enriquecimento de La no produto final. A variação na quantidade apenas de ácido sulfúrico nos testes não pareceu influenciar no enriquecimento de La. Finalmente, o fator mais importante para o enriquecimento de La foi a relação de ácido/amostra, com o valor ótimo sendo de 1,25. Valores superiores não favorecem o enriquecimento desse elemento.

5. Conclusão

A lixiviação com ácido fluorídrico/sulfúrico mostrou bons resultados em termos de enriquecimento de La na amostra estudada. Durante os testes não foram observadas extrações significativas desse elemento para o licor. Foi possível verificar que o parâmetro mais importante do processo foi a relação ácido/amostra. Embora os outros parâmetros avaliados não mostrassem influência na rota, se faz necessário estudá-los para otimização do processo, levando-se em conta não somente o enriquecimento de terras raras no produto sólido final, mas também a recuperação dos coprodutos solubilizados para o licor.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha orientadora Marisa Nascimento, João Victor e familiares.

7. Referências Bibliográficas

Ibrahim T.M.M., El-Hussaini O.M. **Production of anhydrite–gypsum and recovery of rare earths as a by-product.** Hydrometallurgy, 87 (2007), pp. 11-17

L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montereali. **Rare earths recovery from NiMH spent batteries.** Hydrometallurgy, 66 (2002), pp. 135-139

Yang, Y., Lan, C.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Li, B..Recycling of ultrafine NdFeB waste by the selective precipitation of rare earth and the electrode position of iron in hydrofluoric acid. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 230, p. 115870, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115870>.

Nascimento, M. 2021, Relatório Interno Projeto FACC. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI. Rio de Janeiro.