

LIXIVIAÇÃO DE UM CONCENTRADO DE XENOTIMA

M. Nascimento¹, R. de B. E. Trindade¹, E. de Sílvia²

1- Centro de Tecnologia Mineral - CETEM
Av. Ipê 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ - 21941-590
E-mail: marisa@cetem.gov.br, rtrindade@cetem.gov.br.

2 - Grupo Paranapanema, Cx.P. 49, Pirapora do Bom Jesus, SP - 065550-000

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo investigar o desenvolvimento de uma rota tecnológica para o processamento de um concentrado de xenotima e obtenção de óxidos de TR. O desenvolvimento dessa tecnologia pode ser explicado pela divisão do procedimento experimental nas seguintes etapas:

- Etapa 1 : Lixiviação alcalina em autoclave, onde foram investigados parâmetros como temperatura (140 e 280°C), concentração de NaOH (25 e 50%) e tempo (2 e 6hs) com o objetivo de solubilizar fosfatos de TR e formação de hidróxidos insolúveis de TR;

- Etapa 2 : Lixiviação clorídrica posterior, onde foram investigados os mesmos parâmetros descritos no item anterior, temperatura (40 e 70°C), concentração de HCl (1 e 2 M) e tempo (1 e 3 hs), tendo como objetivo a completa solubilização dos hidróxidos de TR na forma de cloretos.

Calcularam-se os teores de extração para os elementos Y, Er, Sm, Gd, Tb, Lu, Tm, Dy, Nd, Yb, Ho, La e Ce em cada etapa de lixiviação referentes à amostra original.

Após todas as etapas experimentais, os valores de extração de todos os elementos ficaram compreendidos entre 20,86% (para o lantânio) e 92,53% (para o lutécio).

Os resultados indicaram que as variáveis temperatura e concentração na etapa alcalina são as mais relevantes para o processo e para uma possível otimização na extração da maioria dos elementos de terras raras pesquisados.

PALAVRAS-CHAVE: Terras raras, lixiviação, xenotima

I. INTRODUÇÃO

Os elementos de TR são classificados, usualmente, em dois subgrupos: a fração leve ou subgrupo do cério (terras céricas), compreendendo os elementos de números atômicos 57 a 63 (La a Eu), e a fração pesada ou subgrupo do itrio (terras ítricas) onde estão contidos os elementos de números atômicos 64 a 71 (Gd a Lu), além do próprio itrio. A despeito do seu baixo peso atômico, o itrio é categorizado com as terras-raras pesadas devido a seu modo de ocorrência, raio iônico e outras propriedades serem mais próximas dos elementos da fração pesada (Moore, 1981).

A xenotima, um fosfato, e algumas das argilas portadoras de TR 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 TR nos minerais de minério (Hedrick, 1999, 1997, Manhaddevan, 1988).

Existem outros minerais onde as TR são recuperadas em pequenas quantidades como subprodutos: a fosforita (carbonato fosfato de cálcio) e a apatita (fluorofosfato de cálcio), utilizadas na produção de ácido fosfórico (Rússia) (Skorovarov, 1992) e a branerita (U, Ca, Fe, Th, Y), Ti_2O_6 , utilizada na produção de urânio (Canadá), que gera como subproduto o itrio (O'Driscoll, 1988).

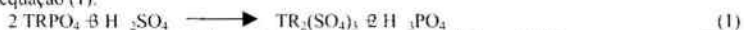
As reservas brasileiras de TR representam somente as reservas medidas e indicadas de monazita, oficialmente aprovadas pelo Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM. Esse quantitativo refere-se às reservas de duas empresas: INB - Indústrias Nucleares do Brasil S.A. com 39.000t, provenientes de depósitos aluvionares marinhos localizados nos Estados do Rio de Janeiro (24.570t), Espírito Santo (4.136t) e Bahia (10.186t); e SAMITRI S.A. - Mineração da Trindade com 40.000t, provenientes de aluviões de rios em Minas Gerais (São Gonçalo de Sapucaí, 24.396t), e de depósitos de areias de praia localizados nos estados do Espírito Santo (Linhares, 11.372t) e da Bahia (Belmonte, 3.481t) (da Silva, 2004).

Segundo Barbosa e Lapido-Loureiro (1993), o Brasil possui recursos identificados de TR da ordem de 30 milhões de toneladas, sendo que as maiores reservas e os mais altos teores de terras-raras são encontrados em solos lateríticos e silexitos associados a complexos carbonatíticos. Aqui, o termo "recursos identificados" é utilizado por Lapido-Loureiro com o mesmo sentido atribuído a "identified resources" pelo U.S. Geological Survey: recursos cujas características, localização, teor e quantidade são conhecidos ou estimados com base em evidências geológicas específicas, incluindo componentes econômicos, marginalmente econômicos e subeconômicos.

Os minerais mais tradicionalmente processados para a extração de TR são a monazita e a xenotima. Existem dois métodos utilizados industrialmente para o processamento químico de concentrados de monazita e/ou xenotima: a rota alcalina, com hidróxido de sódio, e a rota ácida, com ácido sulfúrico. As descrições desses métodos estão divulgadas na literatura técnica (Pilkington, 1947; Krumholz, 1949; Barghusen, 1958; Graiger, 1958; Buddery, 1959; Jamrack, 1963; Flahaut, 1969; Parker, 1971; Riele, 1972; Murthy, 1980; Hendrick, 1985; Narayanan, 1988; Miao, 1989; Swaminathan, 1989; Vijayan, 1989; Gupta, 1992; Habashi, 1993) e, basicamente, consistem de:

Lixiviação ácida

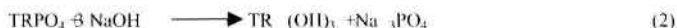
Na rota ácida, a lixiviação é realizada em duas etapas: digestão sulfúrica seguida da dissolução da massa reacional com água. O concentrado de monazita (e/ou xenotima) moído abaixo de 0,149mm (100 malhas Tyler) é adicionado ao ácido sulfúrico concentrado (93-98%). A relação em peso de ácido sulfúrico para o concentrado é de 2:1, equivalente a um excesso estequiométrico de ácido de aproximadamente 200%. A reação é exotérmica e a temperatura é mantida entre 200 a 230°C. O tempo de reação pode variar entre 2 e 24 horas. A xenotima (e/ou monazita) é, desta forma, convertida em sulfato anidro de TR e ácido fosfórico, conforme representado pela equação (1):



O sulfato de TR, a seguir, é lixiviado com água, em temperatura inferior a 30°C e em uma proporção de 10 litros de água para um quilograma de concentrado processado. O sulfato de TR é solubilizado e separado do resíduo insolúvel (zircônia, sílica, cassiterita e outros minerais insolúveis) por filtração.

Lixiviação alcalina

Na rota alcalina, o concentrado de monazita e/ou xenotima finamente moído (abaixo de 0,149 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 três a quatro vezes do valor estequiométrico). A temperatura de reação é mantida entre 200 - 300°C para a xenotima e 140 - 160°C para a monazita, por um período de três a nove horas. Nessa rota, o fósforo é solubilizado na forma de fosfato trissódico, um dos maiores atrativos do uso industrial desse método, enquanto o hidróxido de TR formado permanece como resíduo insolúvel, conforme representado pela equação (2) e pode ser solubilizado por lixiviação ácida posteriormente.



O fosfato pode eventualmente ser comercializado como fertilizante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de 20 g do concentrado de xenotima finamente moído (fornecido pela Mamoré Mineração e Metalurgia) foi adicionada a um volume de 200 mL de uma solução concentrada de hidróxido de sódio. A lixiviação foi realizada em autoclave (marca PARR confeccionada em liga de Ni) e teve como objetivo solubilizar o fosfato presente no concentrado, obtendo-se uma solução com reduzido teor de urânio e tório. O hidróxido de TR formado permanece como resíduo insolúvel, e o fósforo, presente no concentrado é solubilizado na forma de fosfato trissódico. Após cada ensaio da etapa alcalina, a mistura total foi filtrada em papel de filtro quantitativo e o licor separado teve o volume ajustado para 500mL. O produto sólido, hidróxido de TR, foi seqüencialmente lavado até pH 7 e levado à estufa por um período de 24 horas a 80°C.

O produto sólido da lixiviação alcalina foi submetido posteriormente a uma lixiviação atmosférica com HCl a quente (40 e 70°C), com o objetivo de promover a formação de uma solução de cloreto de (TR).

A análises químicas da amostra de xenotima utilizada nos ensaios encontra-se na Tabela I (Frogeri, 2004). De acordo com a empresa Mamoré Mineração e Metalurgia essas análises são semi-quantitativas e foram realizadas com a técnica de FRX.

A etapa de lixiviação clorídrica procedeu-se em um reator de vidro, de capacidade total de 250mL, aquecido por manta (marca Electrothermal, modelo MK4), acoplada a um controlador portátil (marca Self Tune, modelo 300) e com agitação por motor, marca Caframo, modelo Digital 2000. Os ensaios foram realizados com 10 g do resíduo da lixiviação alcalina, 200 mL de solução de HCl e 350 rpm de agitação. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Os valores das concentrações das soluções de lixiviação, os tempos reacionais e as temperaturas de operação para cada ensaio realizado foram descritos na Tabela II. Após cada etapa de lixiviação clorídrica, os licores resultantes foram filtrados em em filtro de papel quantitativo e ajustados para 250 mL. Os resíduos sólidos foram secos em estufa à 80°C por 24 horas.

Tabela I – Análises químicas da amostra original realizadas por FRX.

Oxidos contidos	% (p/p)
Al ₂ O ₃	1,712
Ce ₂ O ₃	0,121
Eu ₂ O ₃	-
Fe ₂ O ₃	31,39
La ₂ O ₃	0,034
Nb ₂ O ₅	2,069
Nd ₂ O ₃	0,075
Pr ₂ O ₃	-
SiO ₂	9,14
Sm ₂ O ₃	0,097
Ta ₂ O ₅	0,967
ThO ₂	4,432
U ₃ O ₈	0,286
ZrO ₂	8,840
Dy ₂ O ₃	3,789
Er ₂ O ₃	4,445
Gd ₂ O ₃	0,412
Ho ₂ O ₃	1,252
P ₂ O ₅	6,150
Lu ₂ O ₃	0,768
Tb ₂ O ₃	0,254
Tm ₂ O ₃	0,9
Y ₂ O ₃	13,02
Yb ₂ O ₃	6,464

Nascimento, M., Trindade, R.B.E., de Silveo, E.

Todos os produtos líquidos e sólidos foram enviados para análise química que foi realizada pela Mamoré Mineração e Metalurgia utilizando ICP-OES para os licores e FRX para os sólidos. Os experimentos foram realizados através de planejamento fatorial incompleto de 8 testes para análise dos efeitos das variáveis reacionais (Calado & Montgomery, 2003). Esse planejamento conta com um conjunto de testes com dois níveis para cada variável pesquisada. Como se trata de um planejamento fatorial incompleto foi possível somente levantar as informações referentes aos efeitos das variáveis isoladas, não se levando em conta seus efeitos de interação. Alguns efeitos foram representados através de diagramas de Pareto, sob forma de barras proporcionais. O arranjo experimental dos testes realizados encontra-se na Tabela II.

Tabela II - Planejamento de experimentos da lixiviação do concentrado de zirconita

Testes	Lixiviação alcalina			Lixiviação clorídrica		
	Temperatura NaOH (°C)	Concentração NaOH (%)	Tempo NaOH (h)	Temperatura HCl (°C)	Concentração HCl (M)	Tempo HCl (h)
1	140	25	2	70	2	3
2	280	25	2	40	1	3
3	140	50	2	40	2	1
4	280	50	2	70	1	1
5	140	25	6	70	1	1
6	280	25	6	40	2	1
7	140	50	6	40	1	3
8	280	50	6	70	2	3

3. RESULTADOS

A partir das análises químicas foi possível calcular os teores de extração dos elementos Y, Er, Sm, Gd, Tb, Lu, Tm, Dy, Nd, Yb, Ho, La e Ce referentes à amostra original. Esses teores encontram-se na Tabela III. De acordo com a literatura e testes anteriores, materiais como xenótima não apresentam dissolução em meio alcalino sendo somente transformados de fosfatos a hidróxidos conforme a reação (2) descrita anteriormente (Barbosa, 2001).

Tabela III - Resultados de extração dos ETR (%)

ETR	Testes							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Y ₂ O ₃	0,88	5,82	0,78	37,68	0,65	19,86	2,26	31,93
Er ₂ O ₃	0,84	14,38	0,84	42,50	0,64	23,22	2,33	33,32
Sm ₂ O ₃	12,57	30,04	9,54	84,92	9,94	35,91	15,17	69,36
Gd ₂ O ₃	4,85	28,91	4,98	83,33	4,29	34,79	7,21	76,52
Tb ₂ O ₃	4,71	26,43	4,54	73,70	4,00	34,29	5,88	64,87
Lu ₂ O ₃	0,68	34,10	0,16	92,53	0,29	59,35	5,25	73,52
Tm ₂ O ₃	2,87	25,31	2,87	70,77	2,92	42,55	5,57	54,14
Dy ₂ O ₃	0,94	14,16	1,09	42,70	0,94	20,04	2,54	36,60
Nd ₂ O ₃	15,67	24,78	15,30	42,27	15,35	21,86	18,22	29,88
Yb ₂ O ₃	0,81	15,68	0,51	42,54	0,37	26,21	2,97	33,26
Ho ₂ O ₃	1,55	11,45	1,11	38,30	1,40	21,04	2,33	31,28
La ₂ O ₃	16,43	13,71	14,34	15,01	16,94	11,81	20,86	16,95
Ce ₂ O ₃	16,47	22,78	14,10	8,64	15,46	9,37	19,56	9,71

Observou-se que os melhores resultados foram alcançados no teste 4, obtendo-se cerca de 92% de extração de Lu. Esse teste mostrou os melhores resultados de extração para quase todos os elementos pesquisados.

Com relação à extração (solubilização) de TR, foram estudados os efeitos dos seguintes parâmetros:

- Tempo de lixiviação alcalina (2 e 6 hs);
- Concentração de NaOH (25 e 50%);
- Temperatura de lixiviação alcalina (140 e 280 °C);
- Tempo de lixiviação clorídrica (1 e 3 hs);
- Concentração de HCl (1 e 2 mol/L);

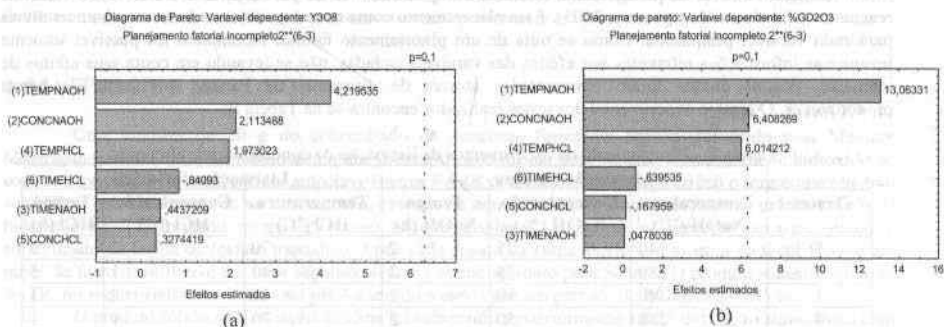


Figura 1 – Diagramas de Pareto com os efeitos das variáveis com os níveis estudados para a extração clorídrica com bases nos liciores. (a) Y_2O_3 , (b) Gd_2O_3 .

Os resultados da análise estatística foram realizados para o planejamento fatorial proposto e os efeitos das variáveis foram representados através de diagramas de Pareto. Nas Figuras 1 e 2 têm-se representados esses diagramas para o írio e para o gadolínio. Os demais diagramas não são apresentados por questões de espaço, porém os valores dos efeitos das variáveis encontram-se na tabela IV. Esses diagramas apresentam os efeitos que são estatisticamente mais importantes. A linha vertical pontilhada representa o efeito mínimo comparativo (para um nível de confiança de 90%) para que as variáveis sejam consideradas no caso de montagem de um modelo matemático (Calado & Montgomery, 2003). Para um planejamento exploratório como o utilizado no presente trabalho tornam-se importantes os valores representados ao lado de cada retângulo no diagrama. Eles representam os valores da análise estatística dos testes t (t-Student) para os efeitos das variáveis estudadas.

Tabela IV – Efeitos de variáveis para as extrações dos ETR (Efeito mínimo significativo para 90% de confiança: 6,31)

% Extração	Temperatura NaOH	Concentração NaOH	Temperatura HCl	Tempo HCl	Tempo NaOH	Concentração HCl
Y_2O_3	4,22	2,11	1,97	-0,84	0,44	0,33
Er_2O_3	5,52	2,02	1,85	-0,82	0,05	-0,08
Sm_2O_3	5,83	3,05	2,90	-0,44	-0,22	-0,43
Gd_2O_3	13,06	6,41	6,01	-0,64	0,48	-0,17
Tb_2O_3	1,35	1,17	1,17	1,03	1,01	1,03
Lu_2O_3	5,10	1,55	1,37	0,78	0,22	0,03
Tm_2O_3	4,90	1,63	1,49	-0,85	0,09	-0,06
La_2O_3	-5,11	3,81	4,54	2,12	3,26	-3,22
Ho_2O_3	5,32	2,09	2,03	-0,85	0,20	0,83
Dy_2O_3	8,04	3,49	3,23	-0,78	0,09	-0,12
Nd_2O_3	4,27	2,20	1,81	-0,49	-1,00	-1,41
Ce_2O_3	-1,88	-1,50	-1,93	2,61	-0,98	-2,10
Yb_2O_3	4,98	1,59	1,39	-0,74	0,14	-0,03

Os resultados indicaram que as variáveis temperatura e concentração na lixiviação alcalina são as mais importantes e para todos os elementos exceto para o La e o Ce. A ordem de significância foi a mesma. No caso do La, o tempo da lixiviação clorídrica aparece com importância praticamente similar a da concentração de NaOH. No caso do Ce, as variáveis, concentração e tempo da etapa clorídrica são as que aparecem como mais importantes. Esses resultados indicam que as variáveis temperatura e concentração na etapa alcalina são as mais relevantes para uma possível otimização na extração da maioria dos elementos de TR. Deve-se salientar também, que um sinal positivo de um efeito indica que o aumento do nível da variável representa um ganho

Nascimento, M., Trindade, R.B.E., de Silveio, E.

- Tempo na lixiviação alcalina : 6h;
- Concentração de HCl : 1M;
- Temperatura na lixiviação clorídrica: 70°C;
- Tempo na lixiviação clorídrica: 3h.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barbosa, J.P.; Lápido-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.
- Barbosa, J.P., Lixiviação de um concentrado de xenotima. Tese D.Sc., Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.
- Barghunsen, J. Jr., Smutz, M. I, Processing of monazite sands, Industrial na Engineering Chemistry, v. 50, p. 1754-1755, 1958.
- Buddery, J.H.; Jamrack, W.D.; Wells, R.A. The extractum of thorium. Chemistry and Industry. London p. 235-237, Feb. 1959.
- Calado, V., Montgomery, D., Planejamento de Experimentos usando o Statistica, 1ª ed., e-papers, 2003.
- Chichagov, A.V., Crystallographic Database for Minerals, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Disponível em: <http://database.igem.ac.ru/mineryst/index.php>, Acesso em: 04nov2004.
- da Silva, M. B. F., 2004, Sumário Mineral, Departamento Nacional de Produção Mineral.
- Flahaut, J. Extraction et separation des terres rares. In: Les éléments des terres rares. Paris: Masson, 1969. P.37-51.
- Frogeri, M., Certificate of Analysis, Mamoré Mineração e Metalurgia, 2004.
- Grainger, L. - Uranium and Thorium, George Newnes Limited, London, 1958
- Gupta, C.K.; Krichnamurthy, N. - Extractive Metallurgy of Rare Earths, International Materials Reviews, vol. 37, nº 5, 1992.
- Gupta, C.K.; Suri, A.K. Process of xenotime to rare-earth oxide intermediate. In: Rare earths, Resources, Technology and Applications. Ed. Bautista, R.G.; Jackson, N., TMS, 1991, p.127-137.
- Habashi, F. - A Textbook of Hydrometallurgy, Librairie de Presses de l'Université Laval, 1993.
- Hedrick, J.B. Rare earth elements and yttrium. Washington: Bureau of Mines, 1985, 18p. (Bureau of Mines. Preprint from Bulletin, 675).
- Hedrick, J.B.: Rare earths. Mineral Industry Surveys, p.61.1-61.12, nov. 1999.
- Hedrick, J.B.; Sinha, S.P.; Kosynkin, V.D. Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca) (Ti, Nb, Ta, Fe³⁺) O₂. Journal of Alloys and Compounds, v. 250, p. 467-470, 1997.
- Jamrack, W.R. Rare metal extraction by chemical engineering techniques, Oxford: Pergamon, 1963.
- Krumholz, P. Aspectos da industrialização da monazita. 5º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 4 a 9 de julho, 1949.
- 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.
- Miao, y.w., Horng, J.S. Decomposition of Taiwan local black monazite by hydrothermal and soda fusion methods. In: Rare earths, extraction, preparation and applications. f.n.t.]1989, P.195-205.
- Moore, C.M. Rare earth elements and yttrium. In: Mineral facts and problems, 1980 Edition, U.S. Bureau of Mines, 1981, p. 739-752.
- Murthy, T.K.S., Gupta, C.K. Rare earth resources, their extraction and application. In: Science and technology of rare earth materials. Ed. Subbarao, E. C., Wallace W.E. Academic Press, 1980, p. 3-23.
- Narayanan, N.S. et al. Processing of monazite at the rare earths Division, Udyogamandal. In: Rare Earths Applications and Technology, Eds. C. K. Gupta and T.S. Krishnan, Transtech Publications, 1988.
- Parker, J.G.; Baroch, C.T. The rare earth elements, yttrium, and thorium. Washington: Bureau of Mines, 1971, 94 p. (Information Circular; 8476).
- Pilkington, E.S.; Wyle, A.W. Production of rare earth and thorium compounds from monazite. Part I. Journal of the Society of Chemical Industry, London, v.66, p.387-393, nov.1947.
- Riele, W.A.M. A process for the recovery of mixed rare-earth oxides from monazite. Randburg: National Institute for Metallurgy, 1982. 12 p. (Niim Report: N.2010D).

Nascimento, M., Trindade, R.B.F., de Silvio, E.

- Ring R. et al. Development of a process for recovery of rare earths from the Mt Weld orebody. In: International Mineral Processing Congress, 18p. 1239-1244, 1993.
- Skorovarov, V.D. et al. Recovery of rare earth elements from phosphorites in the USSR. Journal of Alloys and Compounds, v. 180, p.71-76, 1992.
- Swaminathan, C.V., Nair, V.R., John, C.V. Stepwise hydrochloric acid extraction of monazite hydroxides for the recovery of cerium lean rare earths, cerium, uranium, and thorium. In: Rare earths – extraction, preparation and applications. Ed. Bautista, R.G., Wong, M.M. TMS, 1989, p.207-212.
- Vijayan, S. et al. Rare earths: their mining, processing, and growing industrial usage. Mining Engineering, v.41 n. 1, p.13-18, 1989.