

# ENSAIOS PRELIMINARES DE SOLUBILIZAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE ARGILA DE ADSORÇÃO IÔNICA

## PRELIMINARY TESTS OF RARE EARTH SOLUBILIZATION FROM ION ADSORPTION CLAY

**Ana Carolina Sales Pereira de Sousa**

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 10º período,  
Universidade Unigranrio  
Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2017 a julho de 2018,  
carolsales.contatos@hotmail.com

**Ellen Cristine Giese**

Orientador, Química, D.Sc.  
egiese@cetem.gov.br

### RESUMO

Devido ao contínuo desenvolvimento de novas tecnologias avançadas, há uma busca cada vez maior por Elementos de Terras Raras (ETR). As argilas de adsorção iônica são minérios de aluminossilicato que contém de 0,05 a 0,3% em massa de ETR, sendo importante fonte de ETR pesados. Os depósitos de argila de adsorção iônica apresentam menor teor de ETR quando comparados a outros tipos de fontes de lantanídeos, como os minérios bastnasita e monazita. Os minérios portadores de ETR convencionais, apresentam forma de mineração e processamento mais fáceis, com custos menores e com baixos conteúdos de elementos radioativos, tornando-os uma alternativa favorecida economicamente. Com a crescente descoberta e exploração de depósitos de argilas de adsorção iônica, o presente trabalho buscou avaliar diferentes métodos de solubilização de ETR através do uso de diferentes concentrações de ácidos inorgânicos (HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), assim como também diferentes concentrações de sulfato de amônio e ácido láctico, em temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos, o uso da solução de ácido sulfúrico favoreceu a solubilização do elemento lantânio, enquanto o ácido nítrico favoreceu a solubilização do elemento samário. A solubilização de ETR na presença de sulfato de amônio não apresentou diferenças significativas em função do tempo de lixiviação, mas favoreceu a solubilização de ítrio e térbio. Observou-se uma solubilização mais eficiente de samário com a adição de ácido láctico em concentração de 30g/L, levando a 90% (4,5 ppm) de extração. A solubilização de lantânio foi favorecida pelo tempo de contato, sendo que o elemento foi solubilizado em maiores concentrações em 14 dias de lixiviação.

**Palavras-chave:** argila de adsorção iônica, solubilização, terras-raras.

### ABSTRACT

Due to the continuous development of new advanced technologies, there is a growing search for Rare Earth Elements (REE). Ion adsorption clays are aluminosilicate ores containing from 0.05 to 0.3% by mass of REE, being an important source of heavy REE. Ion adsorption clay deposits have a lower REE content when compared to other types of lanthanide sources, such as bastnasite or monazite. Conventional REE ores have the easiest form of mining and processing, with lower costs and low content of radioactive elements, making them an economically favored alternative. With the increasing discovery and exploitation of ion clay deposits, the present work sought to evaluate different methods of solubilization of REE through the use of different concentrations of inorganic acids (HCl, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), as well as different concentrations of sulfate of ammonium and lactic acid at room temperature. According to the results, the use of

the sulfuric acid solution favored the solubilization of the lanthanum element, while the nitric acid favored the solubilization of the samarium element. The solubilization of REE in the presence of ammonium sulphate showed no significant differences as a function of the leaching time, but favored the solubilization of yttrium and terbium. A more efficient solubilization of samarium was observed with the addition of lactic acid at a concentration of 30 g/L, leading to 90% (4.5 ppm) of extraction. The solubilization of lanthanum was favored by the contact time, and the element was solubilized in higher concentrations in 14 days of leaching.

**Keywords:** ion adsorption clays, solubilization, rare earths.

## 1. INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras (ETR) são compostos por 17 elementos da tabela periódica onde estão incluídos os lantanídeos ( $Z = 57$  a  $71$ ), Sc e Y, que possuem comportamento químicos similares devido a ocorrência de um fenômeno conhecido como contração lantanídica (ABRÃO, 1994). Suas propriedades os tornam essenciais para a indústria de alta tecnologia devido seus diversos usos, influenciando uma grande busca por ETR pelo setor industrial. Em geral, os ETR podem ser divididos em elementos de terras-raras leves (ETRL), compreendendo números atômicos inferiores aos do gadolínio; e elementos terras-raras pesados (ETRP), compreendendo números atômicos superiores aos do európio. Os ETRP são mais escassos e difíceis de processar quando comparados aos ETRL, o que os torna proporcionalmente mais valiosos (DNPM, 2014).

Os ETRP são encontrados em maior abundância no mineral conhecido como argila de adsorção iônica, cujo os teores de óxidos de terras raras são bastante baixos, entre 0,05 e 0,30%. Os ETR são encontrados na forma de íons adsorvidos em locais de carga negativa permanente às camadas externas de filossilicatos. Os depósitos de argila de adsorção de iônica são o resultado do intemperismo laterítico “in situ” de rochas hospedeiras ricas em ETR, extraídos por métodos abertos e sem beneficiamento do minério, o que comparado com outros minérios acarreta em mineração e processamento mais fáceis, custos baixos e conteúdo de elementos radioativos menores (PAPANGELAKI; MOLDOVEANU, 2014).

Devido sua similaridade química, a separação e purificação dos ETR individuais se torna caro e difícil. Com isso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas sobre a dessorção do ETR a partir de argilas por meio da lixiviação por troca iônica, conforme relatado por Papangelaki e Moldoveanu (2012), sendo lixiviados com soluções concentradas de sais inorgânicos de cátions monovalentes, onde os ETR atingiram níveis de extração semelhantes. Com base nos resultados mencionados por Santos e Ribeiro (2014), pode-se considerar 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 à temperatura ambiente.

A dessorção dos ETR de argila iônica, refere que as partículas de argila possuem cargas negativas resultantes de uma substituição isomórfica, onde é balanceada pela presença de contra íons ( $\text{Ln}^{+3}$ ) que são adsorvidos eletrostaticamente. A reação característica de uma troca iônica acarreta a adsorção de  $\text{M}^+$  e a dessorção de  $\text{Ln}^{3+}$  (SANTOS; RIBEIRO, 2014). Assim o presente trabalho buscou avaliar diferentes agentes lixiviantes da extração de ETR a partir de uma amostra de argila de adsorção iônica brasileira.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho buscou realizar ensaios de solubilização de argila de adsorção iônica com soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e ácido láctico; e ensaios de solubilização em ácidos inorgânicos em diferentes concentrações analisando os diferentes agentes lixiviantes e sua eficiência na solubilização de ETR.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Solubilização de Argila de Adsorção Iônica (AAI) com Ácidos Inorgânicos

O efeito da mistura de três diferentes ácidos inorgânicos ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) na solubilização de lantânio e samário foi avaliado através de um planejamento estatístico de misturas totalizando 7 experimentos. As soluções ácidas foram preparadas em concentração igual a 10% (v/v). Para os ensaios de solubilização de AAI, adicionou-se cerca de 0,5g de AAI em 7 béqueres de 150mL, com misturas diferentes de ácidos inorgânicos, conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Experimento realizado sob diferentes concentrações de ácidos inorgânicos.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
$x_1, H_2SO_4$	50mL	-	-	25mL	-	25mL	16mL
$x_2, HCl$	-	50mL	-	25mL	25mL	-	16mL
$x_3, HNO_3$	-	-	50mL	-	25mL	25mL	16mL

Em uma mesa agitadora, sob temperatura ambiente, os ensaios permaneceram em agitação constante de 100 rpm no período de 60 minutos. Após o término da agitação, foram centrifugados 20mL do lixiviado à 4000 rpm e 25°C durante 15 minutos e o sobrenadante foi recolhido para análise.

#### 3.2. Solubilização de AAI com Solução de $(NH_4)_2SO_4$ e Ácido Lático

Os ensaios foram realizados em solução contendo 200mL de  $(NH_4)_2SO_4$  0,5M para 6 ensaios diferentes, em duplicata, onde 3 ensaios foram mediante concentrações de 1, 2,5 e 5% em massa de AAI; e 3 ensaios com a adição de ácido lático em concentrações de 10, 20 e 30g/L contendo 2,5% em massa de AAI. Os ensaios foram realizados em frascos de Erlenmeyer de 500mL contendo 200mL de solução, os quais foram mantidos sob agitação constante à 100 rpm por períodos de 3, 10 e 14 dias, em temperatura de 25°C. Nos períodos de coleta para análise, foram retirados 20mL de solução, centrifugados à 4000 rpm e 25°C durante 15 minutos, sendo o sobrenadante enviado para análise.

As análises químicas foram realizadas na COAMI/CETEM empregando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

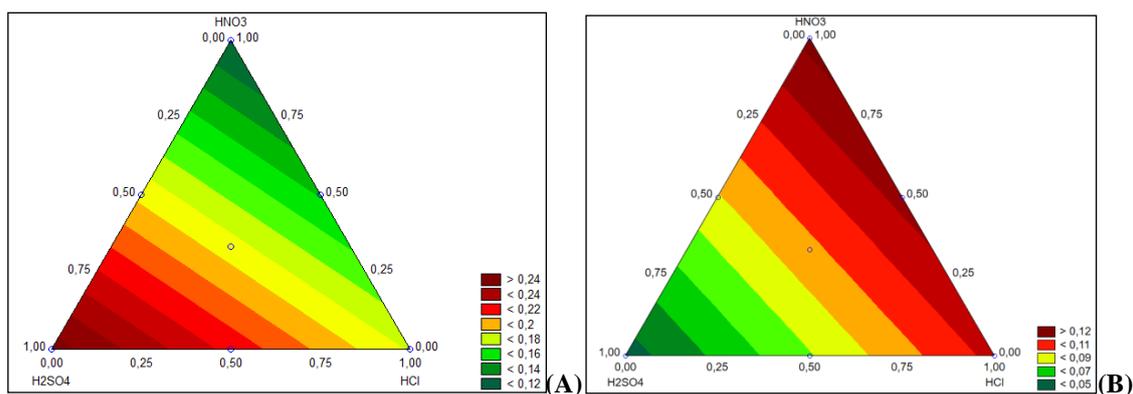
#### 4.1. Avaliação da Solubilização de AAI Utilizando Ácidos Inorgânicos

No presente trabalho foi utilizado um modelo linear para misturas de três componentes como descrito na Tabela 1. Através da análise da regressão múltipla dos dados experimentais, uma equação foi obtida para a solubilização de La ( $Y_1$ , Equação 1) e Sm ( $Y_2$ , Equação 2).

$$Y_1 = 0,254952x_1 + 0,178952x_2 + 0,118952x_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 0,113143x_2 + 0,133143x_3 \quad (2)$$

De acordo com a figura abaixo (Figura 1A), a solubilização de La foi mais eficiente na presença de  $H_2SO_4$  do que na mistura dos ácidos avaliados. Por outro lado, de acordo com a Figura 1(B), a solubilização de Sm foi mais eficiente na presença de  $HNO_3$ , e não foi detectada a presença de Sm nas soluções reacionais contendo  $H_2SO_4$ . Observou-se assim, uma solubilização preferencial destes dois ETR na presença de um único ácido do que quando a AAI foi solubilizada utilizando-se uma mistura dos três ácidos inorgânicos testados.



**Figura 1.** Gráfico de níveis para a solubilização de La (A) e Sm (B).

#### 4.2. Avaliação da Solubilização de AAI Utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e Ácido Lático

A Tabela 2 apresenta a solubilização de ETR a partir de AAI em diferentes concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Conforme os dados apresentados, a solubilização de La, Sm, Y e Tb não apresentou diferenças significativas em função do tempo de lixiviação. O aumento da concentração de AAI favoreceu a solubilização de La.

**Tabela 2.** Solubilização de uma amostra de AAI na presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Concentração de AAI (%)	Tempo (dias)	La (ppm)	Sm (ppm)	Y (ppm)	Tb (ppm)
<b>1,0</b>	<b>3</b>	0,07	0,24	0,09	0,09
	<b>10</b>	0,07	0,00	0,08	0,09
	<b>14</b>	0,11	0,13	0,06	0,06
<b>2,5</b>	<b>3</b>	0,09	0,05	0,08	0,09
	<b>10</b>	0,10	0,14	0,07	0,06
	<b>14</b>	0,18	0,13	0,06	0,06
<b>5,0</b>	<b>3</b>	0,10	0,15	0,08	0,09
	<b>10</b>	0,10	0,14	0,06	0,06
	<b>14</b>	0,15	0,13	0,06	0,06

A Tabela 3 apresenta a solubilização de ETR a partir de AAI em diferentes concentrações de ácido láctico. Observou-se uma solubilização mais eficiente de Sm do que nas condições de ensaio utilizadas anteriormente, obtendo-se melhores resultados em concentrações de ácido láctico iguais a 30g/L, levando a 90% (4,5 ppm) de extração. Em 14 dias, a solubilização de La se mostrou mais eficiente do que na presença somente de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , não sendo diferente para tempos menores, também com maior taxa de solubilização com adição de ácido láctico, conforme resultados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Solubilização de uma amostra de AAI na presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e ácido láctico.

Ácido láctico (g/L)	Tempo (dias)	La (ppm)	Sm (ppm)	Y (ppm)	Tb (ppm)
<b>10</b>	<b>3</b>	0,08	0,94	-	-
	<b>10</b>	0,10	0,94	-	-
	<b>14</b>	0,35	1,65	-	-
<b>20</b>	<b>3</b>	0,09	1,45	-	-
	<b>10</b>	0,08	1,65	-	-
	<b>14</b>	0,20	3,1	-	-
<b>30</b>	<b>3</b>	0,09	1,80	-	-
	<b>10</b>	0,11	2,30	-	-
	<b>14</b>	0,19	4,5	-	-

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com as análises a solubilização de AAI com soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , foi possível observar a extração de Y e Tb sem interferências em relação à concentração de AAI. A solubilização de La e Sm ocorreu com níveis de extração de 90% de Sm em 14 dias, sendo mais eficiente a extração deste ETR em comparação com La. A adição de ácido láctico favoreceu apenas a solubilização dos ETRL La e Sm em detrimento aos ETRP Y e Tb. O mecanismo de solubilização com ácidos inorgânicos tem sua particularidade dependendo do ácido utilizado, sendo possível a solubilização de La na presença de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sendo que os melhores resultados foram obtidos na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A solubilização de Sm não ocorreu na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tendo maior eficiência na presença de  $\text{HNO}_3$ .

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade; à equipe da COPMA pela ajuda, em especial aos técnicos Luciano Borges e Grace; à equipe da COAMI/CETEM pelas análises realizadas; à Dra. Ellen Giese pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A.; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Sumário Mineral, 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>. Acessado em 15 de junho de 2018.

PAPANGELAKIS, Vladimiro G.; MOLDOVEANU, Georgiana. "Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism," **Hydrometallurgy**, vol. 117-118, pp. 71-78, Apr. 2012

PAPANGELAKIS, Vladimiro G.; MOLDOVEANU, Georgiana. Recovery of Rare Earth Elements From Clay Minerals. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference|Milos|04-07/09/2014.

SANTOS, R.L.C.; RIBEIRO, V.M. **Breve revisão bibliográfica dos processos de lixiviação de minérios e concentrados de terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. (Série Estudos e Documentos, 84).