

TESTES HIDROMETALÚRGICOS PARA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CONTAMINANTES

HYDROMETALLURGICAL TESTS FOR RARE EARTHS EXTRACTION: CONTAMINANTS STUDY BEHAVIOR

Matheus Martins Pacheco Faria

Aluno de Graduação de Engenharia Química 8º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Outubro de 2016 a Julho de 2018,
matheusmpfaria@gmail.com

Marisa Nascimento

Orientador, Engenheira Química, D.Sc.
marisa@cetem.gov.br

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo estabelecer as condições ótimas de processo objetivando a seletividade na extração de terras-raras (TR) frente ao ferro (Fe), principal contaminante presente nos licores originados da lixiviação aquosa, no processo de baking ácido, partindo de um concentrado mineral monazítico. Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento do tipo Cubo-Estrela (Experimento Composto Central) totalizando dezesseis testes, sendo os testes quinze e dezesseis réplicas em um ponto central, com condições pré-estabelecidas suportadas por experimentos e estudos prévios. Os resultados apresentaram boas extrações para TR na maioria dos testes. Para o elemento Fe, os resultados estatísticos apresentados evidenciaram a possibilidade do controle da seletividade, comprovando que dentro das variáveis propostas é possível garantir uma boa extração de TR minimizando a extração do Fe e sua devida presença no licor de extração. Estudos futuros estão sendo realizados para verificar o sucesso desta rota na sua capacidade de seletividade dos principais contaminantes tendo outros parâmetros e variáveis no processo (lixiviação sulfúrica sob pressão).

Palavras chave: monazita, lixiviação, terras-raras, hidrometalurgia, baking ácido.

Abstract

The objective of this work was to establish the optimum process conditions for selective extraction of rare earths (RE) against iron (Fe), the main contaminant present in liquors originating from aqueous leaching, in the acid baking process, starting from a monazite mineral concentrate. Experiments were carried out following a Cube-Star (Central Composite Experiment) type design, totaling sixteen tests, with fifteen and sixteen replicates being tested at a central point, with pre-established conditions supported by experiments and previous studies. The results presented good extractions for TR in most of the tests. For the Fe element, the statistical results showed the possibility of controlling the selectivity, proving that within the proposed variables it is possible to guarantee a good extraction of TR, minimizing the extraction of Fe and its due presence in the extraction liquor. Future studies are being carried out to verify the success of this route in its ability to selectivity of the main contaminants having other parameters and variables in the process (sulfuric leaching under pressure).

Keywords: monazite, leaching, rare earths, hydrometallurgy, acid baking.

1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente existem duas rotas hidrometalúrgicas consideradas importantes para a produção de terras-raras (TR) a partir de minérios fosfatados. Uma trata-se do ataque químico de um mineral monazítico por NaOH, CaCO₃, ou mistura de ambos, caracterizando uma mistura alcalina, sendo esta, então, a rota alcalina. A outra rota, principal foco deste trabalho, trata-se do ataque químico de um mesmo mineral monazítico por H₂SO₄, sendo esta a rota ácida. Além de elementos de TR, comumente são encontrados contaminantes nos licores de lixiviação e que por este motivo devem ser removidos antes da etapa da separação das TR. Dentre os principais contaminantes nos licores de lixiviação, destaca-se o Ferro (Fe).

Em geral, TR são convertidas para sulfatos por banking ácido de acordo com a reação (1) (Lapidus & Doyle, 2015):



Nessa etapa, o Fe presente pode consumir parte do ácido, e então ir para o licor tornando-se necessária à sua remoção posterior (Habashi, 2013).

Em alguns depósitos minerais, a monazita pode ocorrer disseminada em conjunto com fases minerais de Fe, como por exemplo, hematita e goethita. Então, quando possível, devido às características da amostra, as fases minerais contendo Fe podem ser separadas por flotação. E, então, os rejeitos dessa operação são concentrados minerais de TR que posteriormente são direcionados às etapas hidrometalúrgicas (Li & Yang, 2014). No entanto, devido à complexidade mineralógica, em alguns casos, os processos de concentração mineral não são capazes de liberar os minerais de TR de outras fases minerais contendo Fe. Portanto, é de extrema importância no estudo da extração de TR o controle das fases minerais contendo esse elemento. Partindo deste princípio, o controle das variáveis de lixiviação pode auxiliar em uma recuperação seletiva das TR frente ao Fe. Estudos e ensaios prévios realizados indicaram que as variáveis de maior importância para auxiliar em uma recuperação seletiva das TR frente ao Fe foram a temperatura de baking, razão ácido/amostra e tempo de lixiviação (Faria, 2017).

2. OBJETIVOS

No presente trabalho procurou-se alcançar, modelando as variáveis já estudadas previamente, uma otimização da operação de baking/lixiviação a fim de garantir uma recuperação mais seletiva das TR frente ao Fe a partir de uma monazita.

3. METODOLOGIA

As principais fases minerais presentes na amostra original são barita, goethita, hematita, monazita, além de quartzo e magnetita. Foi verificada que uma característica importante da amostra é apresentar baixa liberação (Neumann et. al., 2015). Assim, mesmo após operações de concentração mineral, essas fases, estavam presentes no concentrado estudado e foram consideradas consumidoras de agente lixiviante.

O concentrado apresentava aproximadamente 100% de sua granulometria abaixo dos 75 µm. Por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX) (FRX, Panalytical, Modelo AXIOS) foi determinada a composição química do concentrado mineral (Tabela 1), sendo todos esses valores avaliados em base óxido. O teor de enxofre elementar foi determinado por analisador LECO-SC 632. É possível verificar a partir dos resultados obtidos na Tabela 1 que o concentrado apresenta em torno de 2,73% de TR totais (somando-se todas as TR presentes na amostra), destacando-se as TR leves: La, Ce, Nd e Pr, além de apresentar teores de Gd. O Fe é o principal contaminante, sendo 57% da composição química.

Em ensaios anteriores as variáveis tempo de forno (TF), razão ácido amostra (ACs) e tempo de lixiviação (tL) foram as variáveis mais importantes estatisticamente para o processo de extração das TR e da seletividade frente aos contaminantes (Faria, 2017). Desta forma, essas foram as variáveis estudadas nesse trabalho para a otimização da rota.

Tabela 1: Composição química (em % base óxido) do concentrado, obtida por FRX.

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO	ZrO ₂	CeO ₂	PbO	ThO ₂
0.22	0.67	0.56	4.50	3.20	0.20	4.00	0.14	0.76	0.34	0.34
MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	SrO	Nb ₂ O ₅	BaO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	S
3.30	57.00	0.31	0.30	3.90	6.70	0.87	0.17	0.69	0.24	1.90

Um conjunto de experimentos foi desenvolvido visando a modelagem matemática para diferentes níveis das variáveis estudadas. A metodologia focou tanto em prever o comportamento individual de cada variável quanto à interação entre elas. Os efeitos dessas variáveis estão diretamente relacionados às constantes dos modelos matemáticos determinados.

A Tabela 2 apresenta os 16 experimentos planejados a partir de um planejamento do tipo cubo-estrela (Experimento Composto Central) sendo os testes 15 e 16 réplicas. Outros parâmetros experimentais foram mantidos constantes, uma vez que tais parâmetros não foram identificados como significantes nos ensaios anteriores (Faria, 2017). Sendo esses: Tempo de forno (2h); Temperatura de lixiviação (ambiente); relação H₂O/amostra na lixiviação (2 p/p); Razão H₂O/amostra na lavagem (2 p/p); Tempo de estufa para secagem do resíduo lixiviado (18 h); Temperatura de estufa para secagem do resíduo lixiviado (60 °C).

Tabela 2: Planejamento estatístico composto central dos experimentos.

Teste	TF (°C)	ACs(p/p)	tL (min.)	Teste	TF (°C)	ACs(p/p)	tL (min.)
1	300	0,3	20	9	163,64	0,55	40
2	300	0,3	60	10	836,36	0,55	40
3	300	0,8	20	11	500	0,13	40
4	300	0,8	60	12	500	0,97	40
5	700	0,3	20	13	500	0,55	6,36
6	700	0,3	60	14	500	0,55	73,63
7	700	0,8	20	15 (C)	500	0,55	40
8	700	0,8	60	16 (C)	500	0,55	40

Para os ensaios, amostras de 100g do concentrado mineral foram submetidas a um baking ácido em forno mufla nas condições determinadas na Tabela 2, seguido de lixiviação aquosa em temperatura ambiente para liberação das terras-raras em solução além dos demais elementos. Após filtragem, a amostra foi lavada com água deionizada. Os licores e lavagens finais foram analisados por ICP para verificação da concentração dos elementos presentes nos mesmos, bem como seus respectivos % de extração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da extração para TR e Fe são mostrados nas Figuras 1. Para as TR totais os percentuais de extração variaram de aproximadamente 0,27% a 100%. Para o Fe os percentuais de extração variaram de 0% a cerca de 56%. Partindo dos resultados obtidos é notória a eficiência e sucesso da rota ácida na extração das TR. Para a verificação do comportamento das variáveis tanto da extração das TR e da seletividade frente ao Fe, os resultados de extração foram analisados utilizando o Software Statística 12[®] e as equações que representam os modelos de extração são mostradas nas equações (2) e (3).

$$\%TR = 93,49 - 17,03(TF) - 13,47(TF)^2 + 13,95(ACs) - 7,55(ACs)^2 - 0,08(tL) - 1,81(tL)^2 + 18,00(TF)(ACs) - 0,14(TF)(tL) - 2,07(ACs)(tL) \quad (2)$$

$$\%Fe = 43,58 - 10,27(TF) - 9,52(TF)^2 + 12,28(ACs) - 4,86(ACs)^2 + 0,88(tL) - 5,53(tL)^2 + 2,10(TF)(ACs) + 3,23(TF)(tL) - 2,39(ACs)(tL) \quad (3)$$

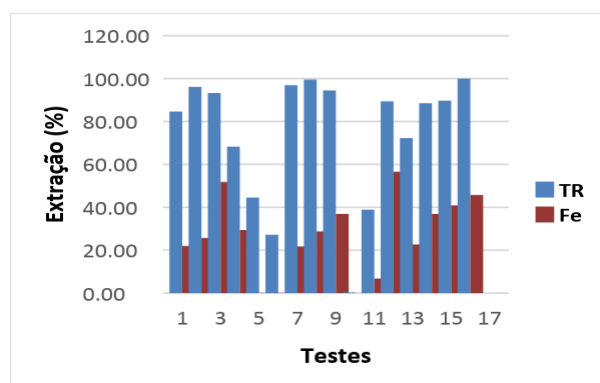


Figura 1: Resultados de extração para TR e Fe dos testes realizados para a rota ácida.

Como a variável tL se mostrou pouco significativa nas equações, foi representado graficamente na Figura 2 a superfície de resposta levando em consideração a seletividade %TR/%Fe tendo tL constante e igual a 40 min. O que se pretende aqui é mostrar que, quanto maior o percentual de terras-raras e menor o percentual de Fe extraído melhor será o processo de otimização da rota. Assim observa-se que em temperaturas TF entre 600 e 900 °C e razão ácido/amostra ACs entre 0,1 e 0,4 foi possível obter os melhores resultados de seletividade. Então, sabendo-se qual é o mínimo economicamente aceitável para a recuperação de terras-raras, é possível saber, utilizando as equações obtidas, qual será a concentração de Fe que se encontrará em conjunto no licor.

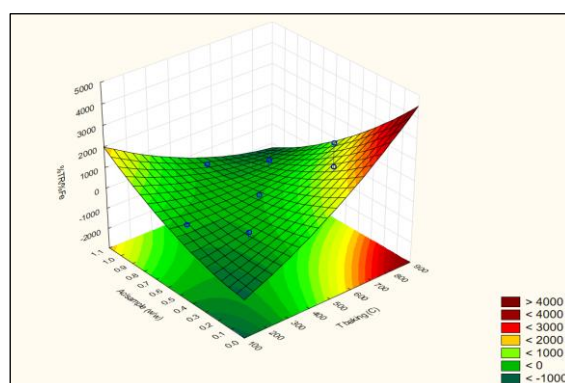


Figura 2: Representação gráfica da superfície de resposta da equação gerada por %RE/%Fe com tL constante em 40 min.

Pode-se fazer um exercício aplicando as equações nos testes 7 e 12, por exemplo, que foram realizados à TF = 700 e 500° C, ACs = 0,8 e 0,97 e TL = 20 e 40 min respectivamente. Nos dois casos temos, aplicando os modelos levantados, os valores de %TR/%Fe para o teste 7 igual a 3,25 enquanto que para o teste 12 o valor de 1,81 (Tabela 3). Isso mostra que o teste 12 no exercício avaliado apesar de apresentar bons valores de %TR não apresenta boa seletividade quando comparado, por exemplo, ao teste 7 que apresentou nesse simples exercício melhores parâmetros técnicos de seletividade de extração de TR frente ao Fe.

Tabela 3: Resultados de extração e seletividade para os testes 7 e 12 utilizando os modelos matemáticos levantados.

Teste	%TR	%Fe	%TR/%Fe
7	84,67	26,06	3,25
12	91,61	50,50	1,81

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível verificar a viabilidade técnica da rota ácida na extração de TR de um concentrado mineral contendo monazita. Os valores observados para extração de terras raras passaram de 90% em alguns testes realizados. Ademais, essa rota, pode apresentar certa seletividade na extração das TR frente ao Fe presente no licor. A partir da análise estatística foi possível levantar os modelos matemáticos representativos para as extrações de TR e Fe, e, a partir da superfície de resposta para %TR/%Fe, foi possível verificar os intervalos ótimos das variáveis TF e ACs para os melhores valores de seletividade, levando em conta que a variável tL se mostrou pouco significativa nas equações (2) e (3) sendo então constante e igual a 40 min. Como exemplo, os modelos foram utilizados para a determinação dos % de extração de TR e Fe, bem como para o cálculo de %TR/%Fe em dois diferentes testes com diferentes parâmetros operacionais mostrando assim a possibilidade de aplicação do método de otimização.

Estudos futuros estão sendo realizados para verificar o sucesso desta rota na sua capacidade de seletividade dos principais contaminantes tendo outros parâmetros e variáveis no processo (lixiviação sulfúrica sob pressão).

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo apoio prestado ao longo da minha jornada, ao CNPq pelo auxílio financeiro e a CBMM pela doação das amostras. Ademais, agradeço, à minha orientadora, Marisa Nascimento por todo conhecimento transmitido, ao Pedro Henrique Rocha, antigo parceiro de laboratório, Raphael Cruz e João Victor, atuais parceiros de laboratório e a todos os contribuintes do CETEM que me auxiliaram na execução deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. CRC press, NY, USA, 2005

HABASHI, F. Extractive metallurgy of rare earths. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 52, n. 3, p. 224-233, 2013

LAPIDUS, G.T., DOYLE, F.M. Selective thorium and uranium extraction from monazite II: Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. Hydrometallurgy, v. 155, p. 161-167, 2015.

LI, L.Z. AND YANG, X. China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos Island, Greece, 4-7, p.28-39, September 2014.

NEUMANN, R., MEDEIROS, E.B. Comprehensive mineralogical and technological characterization of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. International Journal of Mineral Processing, v. 144, 2015. SILVA, M.C.

MATIOLO, E. Estudo de concentração de monazita em uma amostra de um carbonatito friável brasileiro, Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, RJ, 2016

FARIA, M.M.P., Estudo da extração de terras-raras a partir de uma monazita brasileira, Anais da Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 25. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, RJ, 2017.

KUL, M., TOPKAYA, Y., KARAKAYA, I., 2008. Rare Earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite. Hydrometallurgy v. 93, pp. 129–135.