

PRECIPITAÇÃO DO SULFATO DUPLO DE TERRAS RARAS E SÓDIO A PARTIR DE UM LICOR SULFÚRICO DE TERRAS RARAS CONTENDO IMPUREZAS

Ruberlan Gomes da Silva¹
Carlos Antonio de Morais²
Leandro Viana Teixeira¹
Éder Domingos de Oliveira³

Resumo

O licor sulfúrico de terras raras usado nesse estudo continha 4,54 g.L⁻¹ de óxidos de terras raras (OTR), baixa acidez (<1,0 g H₂SO₄.L⁻¹) e apresentava em sua composição as impurezas Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Th⁴⁺, UO₂²⁺ e PO₄³⁻. Parte desse licor foi purificado com calcário até pH=3,5 e depois com cal hidratada até pH=5,0, sendo obtido um licor de terras raras purificado isento das impurezas Fe³⁺, Th⁴⁺ e PO₄³⁻ e com menores concentrações de Al³⁺, UO₂²⁺ e SO₄²⁻. Os ensaios de precipitação das terras raras com sulfato de sódio (Na₂SO₄) mostraram que a qualidade química do sulfato duplo de terras raras e sódio (NaETR(SO₄)₂.xH₂O) obtido com o licor purificado apresentou teor de OTR de 38%, enquanto que o teor de OTR no sulfato duplo obtido com licor não purificado foi de apenas 31%. A principal impureza foi o cálcio (~3%). A eficiência de precipitação das terras raras foi de 80% e o consumo de Na₂SO₄ foi de 1,3 toneladas para cada tonelada de OTR contido no licor alimentado. As precipitações foram realizadas a 70°C. A precipitação foi seletiva para as terras raras dos grupos específicos, tendo precipitado 82% do La, Ce, Nd e Pr, 53% do Sm, Eu e Gd e apenas 16% do Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y e Sc. Baseado nos resultados foi proposto uma rota de processo onde 80% das terras raras seriam precipitadas na forma de NaETR(SO₄)₂.xH₂O e os 20% restantes como óxidos (>97% de OTR) ou carbonatos (>68% de OTR) mistos de terras raras.

Palavras-chave: Precipitação das terras raras; Sulfato duplo de terras raras e sódio; Licor de terras raras.

PRECIPITATION OF RARE EARTH-SODIUM DOUBLE SULFATE FROM A RARE EARTH SULFURIC LIQUOR CONTAINING IMPURITIES

Abstract

The non purified rare earth sulfate liquor used in these study contained 4.54 g.L⁻¹ of rare earth oxides (REO), low acidity (<1.0 g H₂SO₄.L⁻¹) and presented in its composition the following impurities Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Th⁴⁺, UO₂²⁺ and PO₄³⁻. Part of this liquor was purified with limestone until pH=3.5 and after with lime until pH=5.0, and it was obtained a purified rare earth sulfate liquor free of Fe³⁺, Th⁴⁺ and PO₄³⁻ and with a low concentration of Al³⁺, UO₂²⁺ and SO₄²⁻. The rare earth precipitation experiments using sodium sulphate (Na₂SO₄) indicated that the best chemical quality was obtained in rare earth-sodium double sulfates (NaETR(SO₄)₂.xH₂O) produced from the purified liquor, presenting a REO content of 38% w/w, while the rare earth-sodium double sulfates from the non purified liquor contained a REO content of only 31% w/w. The main impurity was calcium (~3% w/w Ca). The REO recovery was 80% and the consumption of Na₂SO₄ was 1.3 ton per ton of REO in the feed liquor. The rare earth precipitation was carried out at 70°C. There was selective precipitation in specific groups of rare earth, being precipitated 82% of La, Ce, Nd and Pr, 53% of Sm, Eu and Gd and only 16% of Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y and Sc. Based on this results, it was proposed a process route where 80% of REO would be precipitated as NaREE(SO₄)₂.xH₂O and the 20% remaining as rare earth oxides (>97% of REO) or as rare earth carbonates (>68% of REO).

Keywords: Rare earth precipitation; Rare earth-sodium double sulfate; Rare earth liquor.

¹Centro de Desenvolvimento Mineral, Mineradora Vale S.A., Santa Luiza, MG, Brasil. E-mail: ruberlan.silva@vale.com

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações – MCTIC, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.



I INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de dezessete elementos químicos da tabela periódica que inclui os quinze da família dos lantanídeos mais o ítrio e escândio. Os elementos terras raras leves (ETRL) são definidos com os cinco primeiros da série dos lantanídeos (lantânio, cério, praseodímio, neodímio e promécio, sendo o último instável na natureza), os médios ou SEG, letras iniciais dos elementos químicos samário, európio e gadolínio, e os outros sete restantes (térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) mais o ítrio e escândio são os elementos terras raras pesadas (ETRP) [1]. As terras raras têm um papel importante no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e estão presentes em fibras óticas, turbinas eólicas, veículos elétricos, lâmpadas fluorescentes, ímãs permanentes, supercondutores, vidros, catalisadores, laser, na área de energia nuclear e em diversos produtos de alta tecnologia [2-4]. As rotas convencionais de extração de terras raras requerem o consumo de uma grande quantidade de ácido na etapa de lixiviação do minério, devido ao fato dos minerais portadores de terras raras estarem associados aos minerais contendo impurezas, tais como, ferro, alumínio, fosfato, cálcio e magnésio. Essas impurezas são responsáveis pelo alto consumo de ácido e podem tornar economicamente inviável o processamento desse tipo de minério [5]. As associações dos minerais portadores das impurezas com os de terras raras podem não permitir uma separação seletiva das terras raras utilizando processos físico-químicos convencionais, tais como, separação magnética ou por diferença de densidades, flotação, etc. [6,7]. Os licores de terras raras podem conter impurezas que precisam ser removidas antes da obtenção dos concentrados de terras raras com qualidade adequada para ser usado nas unidades industriais de extração por solvente. De acordo com Ru'an et al. [8], a presença de impurezas no licor de terras raras pode resultar na emulsificação dos reagentes orgânicos usados como extratantes, impactando negativamente na qualidade dos produtos. Panda et al. [9] escreveu que o valor comercial dos sais de terras raras depende da sua pureza e da qualidade dos reagentes usados na separação das terras raras individuais.

O objetivo desse estudo é apresentar e discutir os resultados dos ensaios de precipitação das terras raras como sulfatos duplos de terras raras e sódio usando como reagente o sulfato de sódio (Na_2SO_4). Foram avaliados dois tipos de licores, um não purificado contendo as impurezas Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} e outro purificado, isento das impurezas Fe^{3+} , Th^{4+} , e PO_4^{3-} e com menores concentrações de Al^{3+} , UO_2^{2+} e SO_4^{2-} . Foi proposta uma rota de processo com precipitação de maior parte das terras raras na forma de sulfato duplo e o restante como oxalatos ou carbonatos de terras raras. Um balanço de massa com as distribuições das terras raras em todas as etapas também foi apresentado nesse estudo.

2 MATERIAL E METÓDOS

2.1 Reagentes

Foi usado ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração de 97,5% m/m fornecido pela Química Moderna, cal hidratada 98,6% de pureza da Sigma Aldrich e sulfato de sódio 99,0% de pureza da FMAIA. Uma amostra comercial do calcário foi usada nos ensaios e apresentou teor de cálcio de 36,28%. As granulometrias de todos os reagentes sólidos apresentavam partículas menores que $74 \mu\text{m}$.

2.2 Análises Químicas

As concentrações de alumínio (Al), ferro (Fe), fósforo (P), enxofre (S), lantânio (La), praseodímio (Pr), neodímio (Nd) e samário (Sm) nas amostras líquidas foram determinadas por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*), instrumento da Varian modelo VISTA PRO. Os elementos terras raras restantes e as outras impurezas foram analisadas por ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), equipamento da PerkinElmer modelo NexION 300D. Antes das análises, as amostras líquidas foram diluídas em solução de ácido nítrico 2% m/m. A análise da concentração dos íons Fe^{2+} nos licores foi realizada por titulação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. As amostras sólidas foram secas em estufa a 100°C por 3 horas, resfriadas até temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) e pulverizadas até 95% passante em $74 \mu\text{m}$.

2.3 Procedimentos

2.3.1 Ensaios de extração das terras raras do minério

As etapas envolvidas na extração das terras raras foram (i) separação dos finos naturais ($< 74 \mu\text{m}$) por meio da escrubagem do minério de terras raras por 15 min em uma polpa contendo 50% m/m de teor de sólidos suspensos e peneiramento a úmido em peneira com abertura de $74 \mu\text{m}$ [7], (ii) sulfatação ou mistura com ácido sulfúrico 97,5% m/m usando um misturador intensivo, (iii) pirólise da massa reacional oriunda da sulfatação em mufla na temperatura de 700°C por 2 horas, (iv) resfriamento da massa reacional até a temperatura de 20°C e (v) lixiviação em água com teor de sólidos de 10% m/m. A extração das terras raras foi realizada conforme recomendações descritas por Teixeira e Silva [5], Berni et al. [10] e Onal et al. [11]. Foi usada uma dosagem de 430 kg de ácido sulfúrico 97,5% m/m por tonelada de minério beneficiado. Nessa etapa foi produzido o licor de terras raras não purificado.

2.3.2 Ensaios de purificação do licor de terras raras

A purificação ocorreu em única batelada consecutiva de adição de calcário seguida da adição de cal hidratada. Inicialmente, o pH do licor de terras raras não purificado foi elevado de 1,8 até $3,5 \pm 0,2$ com polpa de calcário 10% m/m. A polpa formada foi filtrada e o licor de terras raras

parcialmente purificado teve seu pH novamente elevado até $\text{pH} = 5,0 \pm 0,2$ com adição de polpa de cal hidratada 10% m/m. A polpa foi novamente filtrada, gerando o licor de terras raras purificado. Esses ensaios foram realizados a 20 °C em um tanque de fibra e após atingir o pH desejado, as polpas foram agitadas por 2 horas com a rotação do agitador mecânico entre 200 rpm a 300 rpm. Após o término das 2 horas, as polpas foram mantidas sem agitação de um dia para o outro, e posteriormente filtradas.

2.3.3 Ensaios de precipitação das terras raras com sulfato de sódio

Esses ensaios foram realizados em balão de vidro com manta de aquecimento, controle de temperatura, agitação mecânica, com condensador no topo do balão e com monitoramento do pH. Cada ensaio foi realizado com 1 litro do licor de terras raras. A agitação mecânica foi mantida entre 200 rpm e 300 rpm. Após adição da quantidade requerida de solução de sulfato de sódio 10% m/m, determinada de acordo com a concentração de sulfato de terras raras ($\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$) no licor alimentado, as polpas foram agitadas por 2 horas e mantidas a 70 °C. Após esse tempo, a polpa foi resfriada a 20 °C e filtrada em funil de Büchner a vácuo e a torta úmida foi lavada com água destilada a 20 °C na proporção de 25% de torta úmida e 75% de água. A torta lavada foi seca em estufa a 100 °C por 3 horas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Extração das Terras Raras

Nesses ensaios ocorreram a geração de dois resíduos sólidos, o resíduo I contendo a fração mais grossa ($>74 \mu\text{m}$) do minério e o resíduo II que engloba os minerais que não reagiram com o ácido sulfúrico e os óxidos de metais formados na etapa de pirólise pela decomposição térmica dos respectivos sulfatos. Foram gerados 0,75 t de resíduo I e de 0,25 t de minério beneficiado por tonelada de mineiro de terras raras alimentado. A Tabela 1, 2 e 3 apresentam respectivamente as composições do minério de terras raras, do minério beneficiado e do resíduo sólido I obtido na etapa de beneficiamento.

Observa-se que o minério de terras raras beneficiado contém maiores teores de óxidos de terras raras, ferro, alumínio, tório, urânio, magnésio e titânio, além de maior teor de manganês e menores teores de óxido de cálcio e sílica. O resíduo I contém alto teor de óxido de sílica devido ao fato de que 91% da sílica são direcionadas para a fração grossa do minério ($>74 \mu\text{m}$). As distribuições do CaO, MgO, Fe_2O_3 , P_2O_5 , ThO_2 , U_3O_8 e do TiO_2 para o minério beneficiado foram menores que 50%. Enquanto que 77% do Al_2O_3 foram direcionados para o minério beneficiado.

Apesar do alto teor de Fe_2O_3 no minério beneficiado (33,7% m/m), uma pequena parte ($\sim 10\%$) é extraída para o licor, enquanto aproximadamente 68% das terras raras são direcionadas para o licor. Isso demonstra que ocorre uma extração preferencial das terras raras em detrimento da extração da principal impureza (ferro). O licor de terras raras não purificado apresentou baixa acidez livre ($< 1,0 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{L}$), pH de 1,8 e densidade de $1,030 \text{ g/cm}^3$, sendo essas medições realizadas a 20 °C. As principais reações que ocorrem na etapa de extração das terras raras são apresentadas nas Equation (1) a Equation (7) [5, 12, 13].

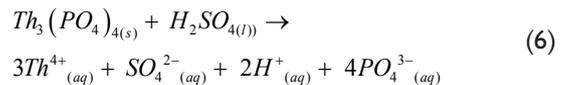
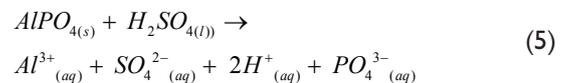
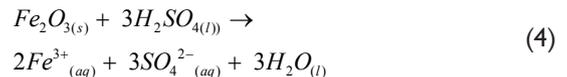
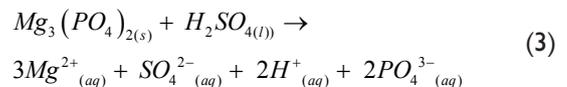
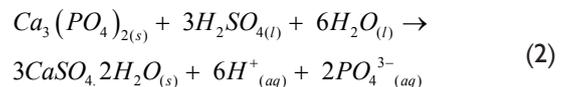
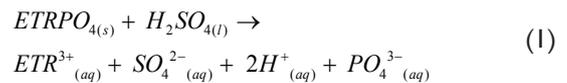


Tabela 1. Composição do minério de terras raras (%m/m)

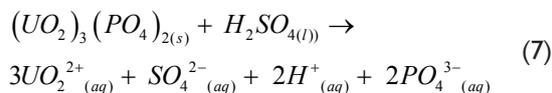
OTR	ETR	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Mn	ThO_2	U_3O_8	TiO_2
3,09	2,58	15,7	0,69	25,4	1,33	13,0	30,2	1,79	0,018	0,005	5,46

Tabela 2. Composição do minério de terras raras beneficiado (% m/m)

OTR	ETR	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Mn	ThO_2	U_3O_8	TiO_2
7,14	5,95	11,5	1,07	33,7	4,11	13,0	11,4	3,80	0,031	0,008	7,07

Tabela 3. Composição do resíduo I após beneficiamento do minério de terras raras (%m/m)

OTR	ETR	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Mn	ThO_2	U_3O_8	TiO_2
1,74	1,45	17,1	0,56	22,6	0,40	13,0	36,4	1,12	0,014	0,004	4,92



A composição do licor de terras raras não purificado é apresentada na Tabela 4. Não foi detectada a presença de íons Fe^{2+} no licor. A Tabela 5 mostra a composição do resíduo II. Observa-se que o licor não purificado apresenta concentração de OTR (4,54 g.L⁻¹), valor esse maior do que as concentrações das impurezas, sendo os íons Fe^{3+} a principal impureza (2,29 g.L⁻¹).

O resíduo II contém maiores teores de Fe_2O_3 , ThO_2 e U_3O_8 que o minério de terras raras. As razões de massa ETRL/ETR, SEG/ETR e ETRP/ETR são respectivamente de 95,5%, 3,4% e 1,0%. As distribuições das terras raras no licor foram de 23,20% de Lantânio (La), 49,68% de Cério (Ce), 5,42% de Praseodímio (Pr), 17,30% de Neodímio (Nd) e 4,41% dos outros elementos terras raras.

3.2 Purificação do Licor de Terras Raras

A Tabela 6 e a Tabela 7 apresentam as composições dos licores de terras raras parcialmente purificado usando polpa de calcário e purificado após adição da polpa de cal hidratada.

As densidades e os pH medidos a 20 °C dos licores de terras raras parcialmente purificado e purificado foram respectivamente de 1,019 e 1,021 g/cm³ e 3,6 e 4,8. A Tabela 8 e a Tabela 9 mostram as composições dos resíduos III e IV, respectivamente.

Tabela 4. Composição do licor de terras raras não purificado (g.L⁻¹)

OTR	ETR ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	PO ₄ ³⁻	Th ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	SiO ₃ ²⁻	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻
4,54	3,78	0,86	0,44	0,93	2,29	0,46	0,93	0,008	0,004	0,013	0,008	17,2

Tabela 5. Composição do resíduo II obtido após lixiviação com água (% m/m)

OTR	ETR	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Mn	ThO ₂	U ₃ O ₈	TiO ₂
3,25	2,71	14,0	0,42	41,5	4,39	16,8	15,6	3,87	0,030	0,006	9,67

Tabela 6. Composição do licor de terras raras parcialmente purificado (g.L⁻¹)

OTR	ETR ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	PO ₄ ³⁻	Th ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	SiO ₃ ²⁻	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻
4,20	3,49	1,07	0,51	0,92	0,11	0,44	<0,011	0,0003	0,003	0,038	<0,001	12,8

Tabela 7. Composição do licor de terras raras purificado (g.L⁻¹)

OTR	ETR ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	PO ₄ ³⁻	Th ⁴⁺	UO ₂ ²⁺	SiO ₃ ²⁻	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻
3,95	3,29	0,71	0,45	0,88	<0,001	0,01	<0,001	<0,0003	0,001	0,007	<0,001	8,97

Tabela 8. Composição do resíduo após purificação do licor com calcário – Resíduo III (% m/m)

OTR	ETR	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Mn	ThO ₂	U ₃ O ₈	TiO ₂
0,88	0,73	17,5	0,33	26,2	0,89	7,72	<0,80	<0,035	0,058	0,005	0,10

Tabela 9. Composição do resíduo após purificação do licor com cal hidratada – Resíduo IV (% m/m)

OTR	ETR	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Mn	ThO ₂	U ₃ O ₈	TiO ₂
4,11	3,40	14,7	<0,15	4,45	21,7	0,18	<0,80	0,042	0,013	0,022	<0,045

As perdas dos OTR foram de 2,9% com calcário e de 3,0% com cal hidratada, totalizando uma perda total de OTR de 5,9% na etapa de purificação do licor. O baixo consumo dos reagentes e a pequena perda das terras raras na etapa de purificação foram devido à baixa acidez livre e aos baixos teores de impurezas presentes no licor não purificado. A Figura 1 mostra as razões mássicas das impurezas/OTR nos licores obtidos após a purificação calcário (pH~3,5) e após o tratamento com cal hidratada (pH~5,0), além da concentração de OTR em todos os licores.

Através da Figura 1a, 1b e 1c, observa-se que ocorreu a eliminação completa dos íons Fe^{3+} , PO_4^{3-} e Th^{4+} . As figuras 1d e 1e mostram que houve reduções de 98% na concentração dos íons Al^{3+} e 60% na dos íons UO_2^{2+} . Ocorreu também redução de 40% na concentração dos íons SO_4^{2-} no licor purificado. Houve uma redução na concentração de OTR nos licores devido à perda por coprecipitação e, em menor intensidade, por diluição com a adição das polpas dos reagentes. O resíduo III contém maiores teores de Fe_2O_3 , P_2O_5 e ThO_2 , enquanto o resíduo IV apresenta maiores teores de OTR, Al_2O_3 e U_3O_8 . Esses resultados estão de acordo com que foi previsto por Ru'an et al. [8] e Dutrizac [14] que afirmam que os íons Fe^{3+} e Al^{3+} precipitam em pH = 3,0 e 5,0, respectivamente.

3.3 Precipitação das Terras Raras na Forma de Sulfato Duplo

A Tabela 10 e a Tabela 11 mostram as composições dos filtrados obtidos após a precipitação das terras raras dos licores não purificado e purificado, respectivamente.

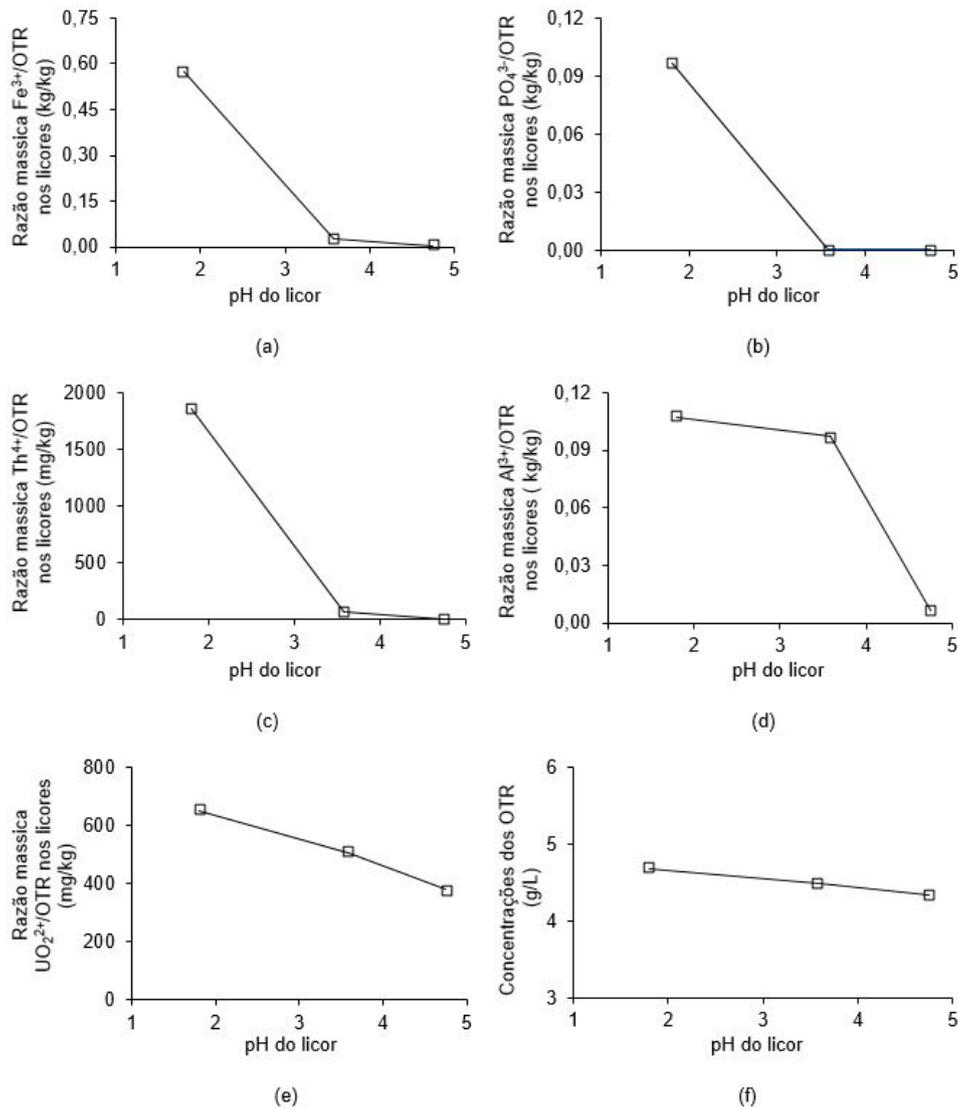


Figura 1. Razões mássicas impurezas/ OTR e concentrações de OTR nos licores após purificação com calcário e após tratamento com cal hidratada (a) Fe³⁺/OTR, (b) PO₄³⁻/OTR, (c) Th⁴⁺/OTR, (d) Al³⁺/OTR, (e) UO₂²⁺/OTR e (f) Concentração dos OTR.

Tabela 10. Composições dos filtrados após precipitação das terras raras do licor não purificado (g.L⁻¹)

Número de vezes estequiométrica Na ₂ SO ₄ /ETR ₂ (SO ₄) ₃	0,60	0,90	1,80	2,25	2,71
OTR	4,69	4,64	1,69	1,28	1,07
ETR ³⁺	3,91	3,86	1,41	1,06	0,89
Ca ²⁺	0,89	0,87	0,62	0,59	0,56
Mg ²⁺	0,45	0,44	0,44	0,43	0,43
Mn ²⁺	0,96	0,95	0,93	0,92	0,92
Fe ³⁺	1,45	1,56	1,54	1,56	1,53
Al ³⁺	0,46	0,46	0,45	0,44	0,44
PO ₄ ³⁻	0,20	0,29	0,25	0,27	0,26
Th ⁴⁺	0,0056	0,0058	0,0051	0,0050	0,0048
UO ₂ ²⁺	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
SO ₄ ²⁻	18,5	18,4	15,2	15,0	15,1

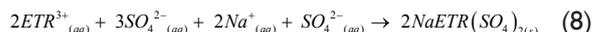
Tabela 11. Composições dos filtrados após precipitação das terras raras do licor purificado (g.L⁻¹)

Número de vezes estequiométrica Na ₂ SO ₄ /ETR ₂ (SO ₄) ₃	0,60	0,90	1,80	2,25	2,71
OTR	3,99	2,70	1,45	1,00	0,73
ETR ³⁺	3,32	2,25	1,21	0,83	0,61
Ca ²⁺	0,73	0,61	0,54	0,49	0,46
Mg ²⁺	0,46	0,45	0,45	0,46	0,44
Mn ²⁺	0,89	0,89	0,88	0,89	0,86
Fe ³⁺	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Al ³⁺	0,008	0,006	0,004	0,003	0,003
PO ₄ ³⁻	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Th ⁴⁺	< 0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
UO ₂ ²⁺	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
SO ₄ ²⁻	10,0	8,50	7,84	7,92	7,81

Para o cálculo da razão de massa $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$ estequiométrica foi considerado um peso molecular médio de $141,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os ETR e de $569,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$. Esses valores foram calculados usando a concentração de OTR e as proporções de massa de ETRL/ETR, SEG/ETR e ETRP/ETR nos licores. A reação mostrada na Equation (8) mostra que a razão mássica $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$ estequiométrica é de $0,25 = 141,49/569,60$ para a formação do sulfato duplo de terras raras e sódio.

Foram realizados ensaios com quantidade sub-estequiométrica de Na_2SO_4 ou menor que 1 em relação a quantidade de $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$ presente na composição do licor. O objetivo foi avaliar se era possível fazer uma precipitação mais seletiva das ETRL. Não houve variações significativas nos pH e nas densidades dos filtrados. O pH e a densidade dos filtrados obtidos nos experimentos com licor de terras raras não purificado com dosagem 2,7 vezes a quantidade

estequiométrica foram de $1,9$ e $1,022 \text{ g}/\text{cm}^3$ (20°C), respectivamente, e com licor de terras raras purificado e dosagem 3,0 vezes a quantidade estequiométrica foram de $4,1$ e $1,018 \text{ g}/\text{cm}^3$ (20°C), respectivamente.



Observam-se reduções nas concentrações dos ETR, Ca e sulfato nos filtrados obtidos com os dois licores e também de tório nos filtrados obtidos com o licor de terras raras não purificado com o aumento da dosagem de Na_2SO_4 . Ocorreu aumento na concentração de ferro nos filtrados obtidos nos ensaios com licor de terras raras não purificado. A Figura 2 mostra as porcentagens dos elementos terras raras não precipitadas na forma de sulfato duplo de terras raras e sódio, ou seja, que permanecerão nos respectivos filtrados com o aumento da dosagem de Na_2SO_4 .

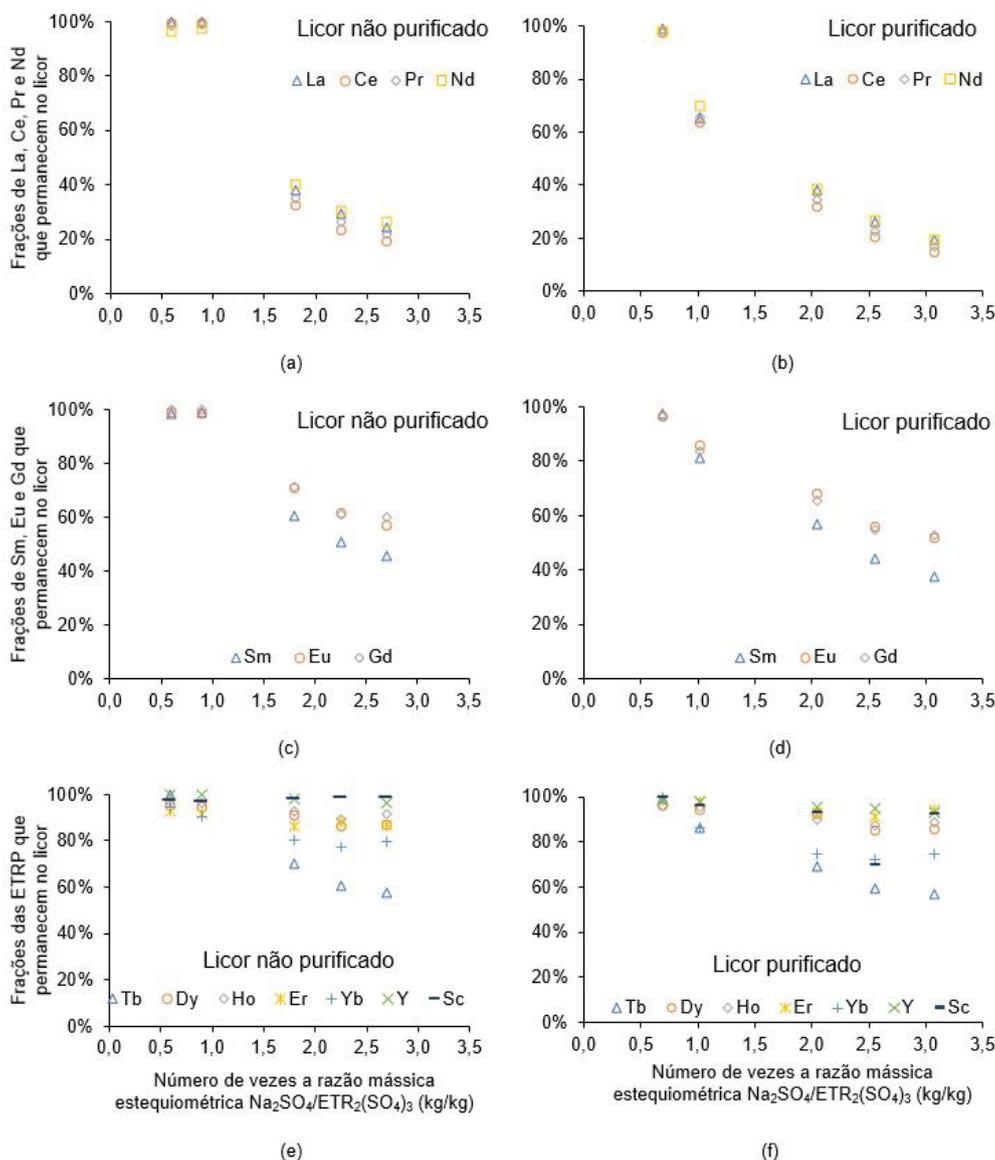


Figura 2. Frações das terras raras leves ETRL (a) e (b), médias SEG (c) e (d) e pesadas ETRP (e) e (f) que permanecem nos licores não purificado e purificado por precipitação com sulfato de sódio.

Observa-se que aproximadamente 82% das ETRL, 53% das SEG e apenas 16% das ETRP foram precipitadas na forma de sulfato duplo de terras raras e sódio com dosagem de 3,0 vezes a quantidade mássica estequiométrica $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$. Esses resultados estão de acordo com o descrito por Lucas et al. [13] que menciona que as solubilidades dos sulfatos duplos de terras raras e sódio diminui com o aumento do número atômico, do lantânio para o lutécio. Entre as ETRL não houve diferenças significativas, no grupo SEG, houve maior precipitação do samário (em torno de 60%) em comparação com európio e gadolínio, e no grupo de ETRP, os que menos precipitaram foram o escândio (Sc), ítrio (Y), disprósio (Dy), érbio (Er) e o hólmio (Ho). A precipitação das terras raras do licor de terras não purificado ocorreu apenas a partir da dosagem estequiométrica $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$, ou razão mássica de 1,0, diferenciando do resultado obtido com o licor de terras raras purificado. A Tabela 12 mostra as análises químicas dos sulfatos duplos de terras raras e de sódio obtidos nos ensaios com os licores não purificado e purificado e a Figura 3 apresenta as frações das terras raras, cálcio, ferro, tório e urânio precipitados junto com os sulfatos duplos e os teores de OTR nos sulfatos duplos.

Verifica-se aumento nos teores de OTR, sódio e sulfato e diminuições nos teores de alumínio, ferro, manganês, fósforo, óxido de tório e de óxido de urânio nas composições dos sulfatos duplos obtidos com o aumento da dosagem de Na_2SO_4 .

A recuperação das terras raras ou a fração das terras raras precipitadas na forma de sais duplos foi de no máximo 76% com licor de não purificado e de 80% com licor purificado com um consumo de Na_2SO_4 de

aproximadamente três vezes a quantidade estequiométrica $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$. O consumo foi de 5,2 t de Na_2SO_4 por m^3 de licor rico alimentado ou 1,3 t Na_2SO_4 para cada t de OTR contido no licor alimentado. O cálcio foi à impureza presente na composição química de ambos os sulfatos duplos. A fração de cálcio precipitada corresponde a 35% da quantidade alimentada no licor. Foram observados também que aproximadamente 32% do ferro, 35% do tório e 7% do urânio alimentados no licor não purificado foram precipitados com o sulfato duplo de terras raras e sódio. Apenas 2% do urânio presente no licor purificado precipitaram.

Os maiores teores de OTR foram obtidos nos sulfatos duplos de terras raras e sódio obtido com o licor purificado (38% máximo), enquanto que com licor não purificado o teor máximo de OTR foi de apenas 31%. Baseado nesses resultados pode-se concluir que a melhor opção é a realização da purificação do licor antes da precipitação das terras raras com objetivo de obter um produto com qualidade química superior e isento das impurezas ferro e tório, já esses contaminantes podem impactar negativamente nos desempenhos operacionais durante a separação das terras raras individualmente ou em grupos específicos por extração por solvente ou resina de troca iônica. Considerando a perda de terras raras de 5,9% na etapa de purificação, a recuperação global ou englobando todas as etapas, desde o beneficiamento até a precipitação do sulfato duplo de terras raras e sódio, será de aproximadamente 29,1%. As terras raras restantes e presentes nos filtrados podem ser recuperadas por precipitação com o ácido oxálico ou o com carbonato de sódio.

Tabela 12. Composições dos sulfatos duplos obtidos com os licor não purificado e purificado

Número de vezes estequiométrica $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$	0,90		0,89		1,80		2,00		2,25		2,50		2,71		3,00		
	Tipo de Licor		Não purificado	Purificado	Não purificado	Purificado	Não purificado	Purificado	Não purificado	Purificado	Não purificado	Purificado	Não purificado	Purificado	Não purificado	Purificado	
% m/m																	
Sulfato	13,6	54,0	43,5	52,5	44,4	53,4	45,3	53,0	Na	0,04	4,32	3,89	4,98	4,09	4,92	4,13	5,02
Al	0,17	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	Ca	<0,11	5,11	<0,11	3,46	2,20	3,53	2,32	3,22
Fe	32,4	<0,05	7,13	<0,05	6,22	<0,05	6,13	<0,05	Mn	0,008	0,013	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008	<0,008
Mg	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	P	10,22	<0,03	2,22	<0,03	1,90	<0,03	1,87	<0,03
OTR	0,05	34,8	30,3	37,7	31,5	37,8	31,1	38,2	mg.kg ⁻¹								
ThO ₂	807	<7	220	<7	212	<7	213	<7	U ₃ O ₈	4,0	<2,4	<2,4	<2,4	<2,4	<2,4	<2,4	<2,4
				<2,4	<2,4	<2,4	<2,4	<2,4									

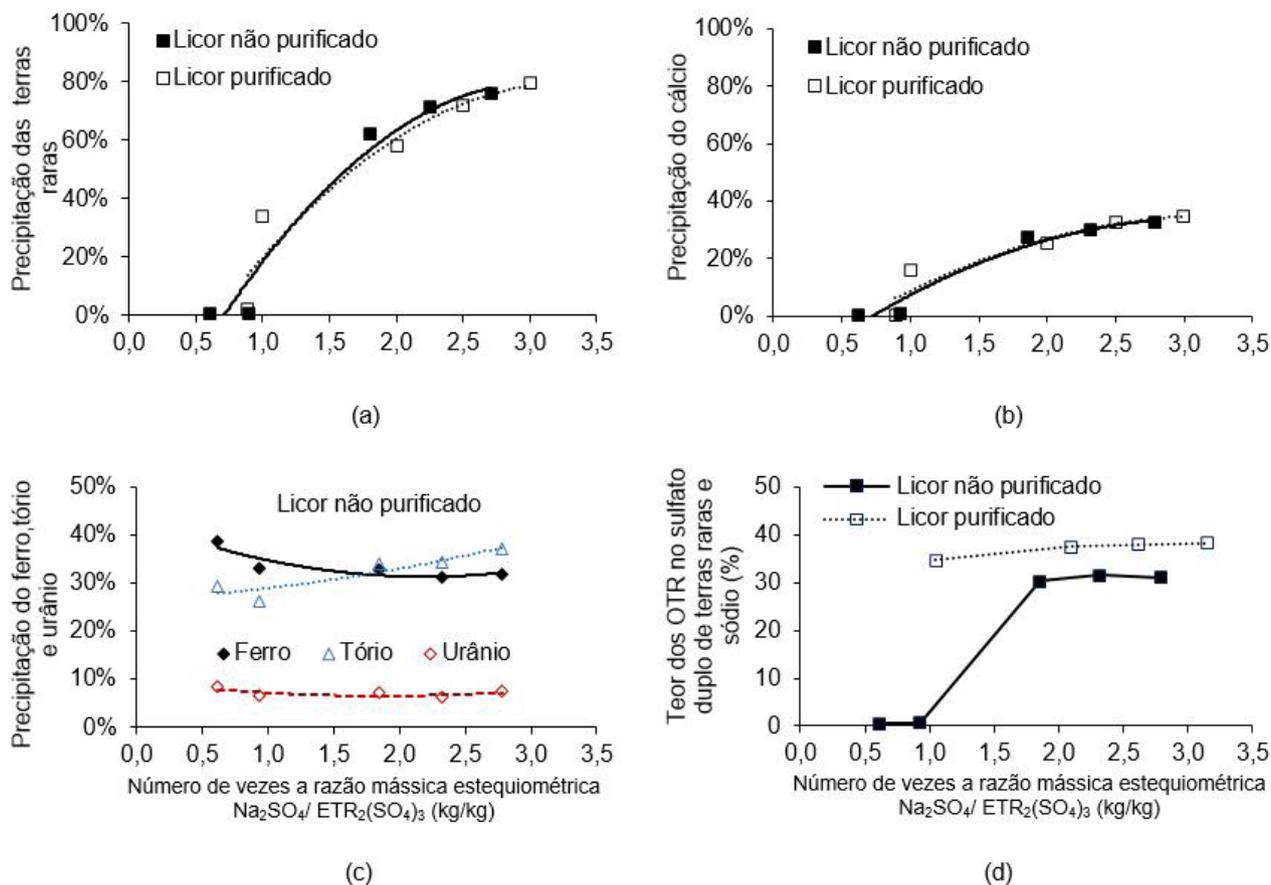
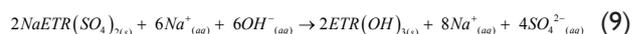


Figura 3. Frações das terras raras (a), cálcio (b), ferro, tório e urânio (c) precipitadas na forma de sais duplos de terras raras e sódio e teores de OTR nos sais duplos (d).

3.4 Proposta de Rota de Processo

Considerando uma eficiência de precipitação com ácido oxálico e com carbonato de sódio de 99,0%, a recuperação global de OTR aumentaria em 7,1% absoluto, passando de 29,1% para 36,2%. A Figura 4 apresenta uma proposta para a rota de processo para aproveitamento das terras raras contidas no minério e um balanço mostrando as distribuições dos OTR em várias etapas da rota de processo. Foi considerada uma alimentação de 1.000 kg de OTR contido no minério de terras raras.

A rota de processo proposta para aproveitamento das terras raras contidas no minério engloba as etapas de beneficiamento, extração, purificação em duas etapas consecutivas com calcário e cal hidratada, uma primeira precipitação das terras raras com sulfato de sódio e uma segunda precipitação das terras raras restantes com ácido oxálico ou com carbonato de sódio. O sulfato duplo de terras raras e sódio seria transformado em hidróxidos de terras raras ou $\text{ETR}(\text{OH})_3$ através da reação desse com hidróxido de sódio (NaOH) [3]. Essa etapa é denominada como metátese. Para cada 2 moles de $\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$ são gerados 4 moles de Na_2SO_4 , conforme mostrado Equation (9).



Os resultados dos ensaios de precipitação do $\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$ mostraram a necessidade da dosagem de 3 vezes a quantidade estequiométrica de Na_2SO_4 em relação a quantidade de $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$ contida no licor, ou seja, consumo de 3 moles de Na_2SO_4 para cada gerar 2 moles de $\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$ (Equation 8). Como são gerados 4 moles de Na_2SO_4 na etapa de metátese para 2 moles de $\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$, haverá sobra de 1 mol de Na_2SO_4 em solução.

Essa solução deverá ser tratada por evaporação térmica para ajuste do balanço hídrico e conseqüentemente gerando Na_2SO_4 na forma sólida como subproduto. O custo operacional dessa etapa poderá inviabilizar economicamente essa opção de rota de processo.

A precipitação na forma de oxalatos requer a realização de uma etapa adicional de calcinação para obtenção dos óxidos mistos de terras raras. Para cada 1.000 kg de OTR alimentado no minério de terras raras, serão obtidos aproximadamente 291 kg de OTR contido na forma de hidróxidos de terras raras e 71 kg contidos nos óxidos ou carbonatos mistos de terras raras.

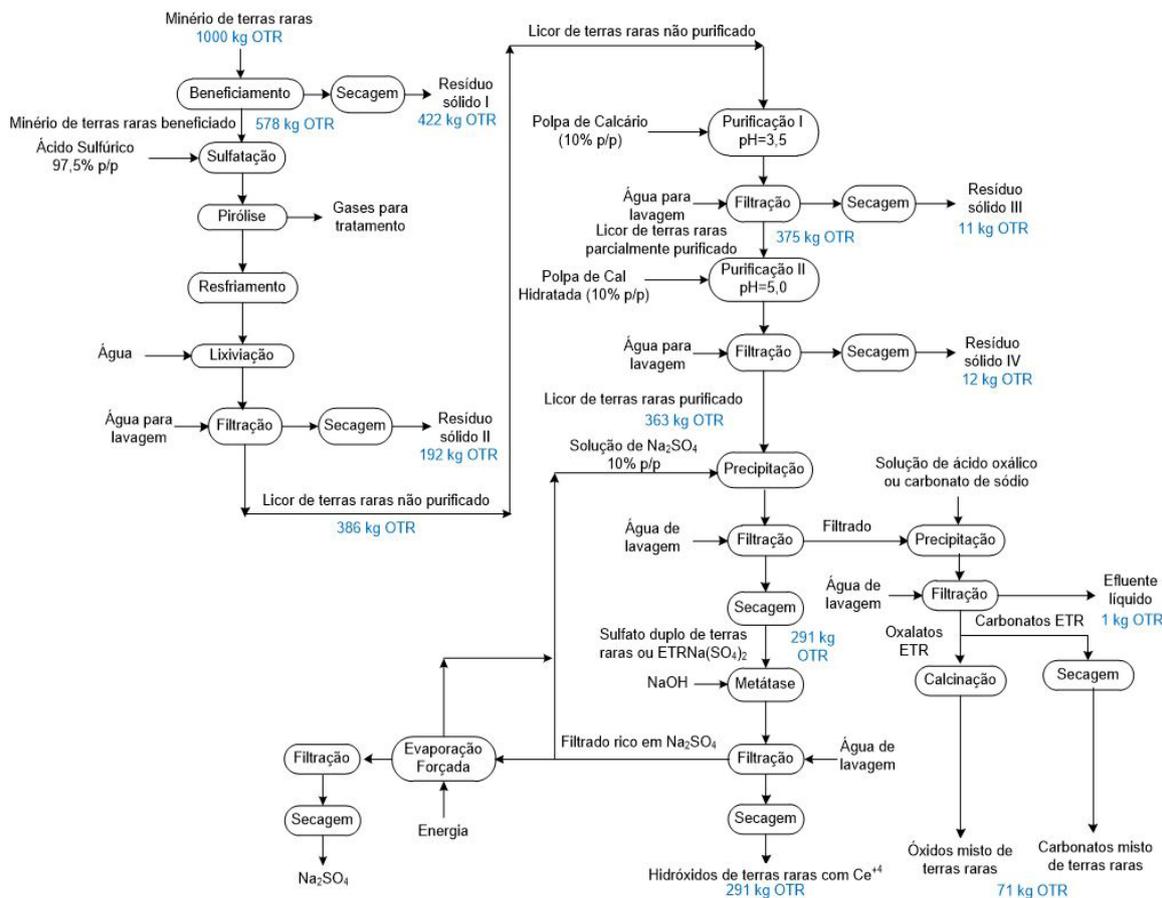


Figura 4. Diagrama blocos rota de processo de recuperação das terras raras do minério de terras raras.

4 CONCLUSÃO

Os ensaios de precipitação das terras raras em um licor sulfúrico contendo as impurezas Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} e PO_4^{3-} na forma de sulfato duplo de terras raras e sódio mostraram que é obtido um produto com baixo teor de contaminantes após a purificação do licor para eliminação das impurezas Fe^{3+} , Th^{4+} e PO_4^{3-} e redução das concentrações dos íons Al^{3+} , UO_2^{2+} e SO_4^{2-} .

A purificação do licor foi realizada em duas etapas consecutivas, a primeira com um consumo de 5,4 kg de calcário por m^3 de licor para elevar o pH inicial (1,8) para 3,5 e eliminar as impurezas Fe^{3+} , Th^{4+} e PO_4^{3-} e a segunda com o consumo de 1,2 kg de cal hidratada por m^3 de licor com reduções de 98% na concentração de Al^{3+} , de 60% na de UO_2^{2+} e de 40% na de SO_4^{2-} . A perda de terras raras foi de 5,9%, sendo 2,9% na etapa com calcário e 3,0% na etapa com cal hidratada.

O licor de terras raras purificado permitiu a obtenção de um sulfato duplo de terras raras e sódio ($\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) com alto teor de OTR (38%) e com baixos teores de contaminantes. O principal contaminante foi o cálcio (3%), que poderá ser removido em uma etapa posterior do processamento. A melhor condição de precipitação das terras raras na forma de sulfato duplo foi com um consumo de 1,3 toneladas de Na_2SO_4 para cada tonelada de OTR contido no licor sulfúrico rico em terras

raras e temperatura de precipitação de 70°C . Essa dosagem equivale a 3 vezes a quantidade estequiométrica massa de $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$ no licor de terras raras purificado. Nessa condição houve precipitação de 80% das terras raras totais, sendo 82% das ETRL, 53% das SEG e 16% das ETRP. Foi proposta uma rota de processo com precipitação de 80% das terras raras na forma de sulfato duplo e os 20% restantes como óxidos mistos de terras raras (>97% de OTR) ou como carbonato misto de terras raras (>68% de OTR). A recuperação global esperada dos OTR é de 36%.

Apesar do uso de um reagente de menor custo ($\sim 100 \text{ US\$/t Na}_2\text{SO}_4$), o processamento do sulfato duplo de terras raras e sódio nas etapas posteriores para separação das terras raras individuais ou em grupos específicos, irá gerar efluente líquido contendo Na_2SO_4 que precisará ser tratado para disposição ou para gerar um produto comercial (Na_2SO_4) de menor valor agregado, podendo o custo operacional dessa etapa inviabilizar economicamente essa opção de rota de processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a VALE, especialmente a Patrice Mazzoni, Cássia Souza e Keila Gonçalves, por permitirem a publicação desse estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 Gupta CK, Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*. 1992;37(5):197-210.
- 2 Tunsu C, Petranikova M, Ekberg C, Retegan T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare Earth elements from fluorescent lamp waste fractions. *Separation and Purification Technology*. 2016;161:172-186.
- 3 Abreu RD, Morais CA. Purificação de elementos terras raras mediante precipitação destes como sulfato duplo e separação do cério. In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2009 Setembro; Gramado, Brasil. Porto Alegre: Pallotti Gráfica e Editora; 2009. p. 657-664.
- 4 Abreu RD, Morais CA. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorous acids and amine reagents. *Minerals Engineering*. 2014;61:82.
- 5 Teixeira LAV, Silva RG. System and process for selective rare earth extraction with sulphur recovery. Patent US 2015/0329940 A1. 2015.
- 6 Morais CA, Benedetto JS. Tratamento hidrometalúrgico do minério de Terras Raras de Catalão – Goiás. In: XV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa – ENTMME; 2001 Setembro; Rio de Janeiro, Brasil. Rio de Janeiro: ENTMME; 2001 p. 807-812.
- 7 Testa FG, Avelar AN, Silva RG, Souza CC. Mineralogical characterization and alternative to concentrate the rare earth lithotypes from alkaline complex of Catalão – GO. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2016;14(1):46-53.
- 8 Ru'an C, Jungming X, Peijiong H, Yongjun Z. Recovering REE from leaching liquor of rare earth ore by extraction. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1995;5(4):319-338.
- 9 Panda R, Jha MK, Hait J, Kumar G, Singh RJ, Yoo K. Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare Earth metals (REMs). *Hydrometallurgy*. 2016;165:106-110.
- 10 Berni TV, Pereira AC, Mendes FD, Rude AL. System and method for rare earth extraction. Patent US 2013/0336856 A1. 2013.
- 11 Önal MAR, Borra CR, Guo M, Blanpain B, Van Gerven T. Recycling of NdF e B magnets using sulfation, selective roasting and water leaching. *Journal Sustain Metall*. 2015;1(3):199-215.
- 12 Sadri F, Rashchi F, Amini A. Hydrometallurgical digestion and leaching of Iranian monazite concentrate containing rare earth elements Th, Ce, La and Nd. *International Journal of Mineral Processing*. 2017;159:7-15.
- 13 Lucas J, Lucas P, Mercier TL, Rollat A, Davenport W. Rare earth science, technology, production and use. Netherlands: Elsevier; 2015.
- 14 Dutrizac JE. Jarosite-type compounds and their application in the metallurgical industry. New York: Mineral Sciences Laboratories – CANMET, Society of the AIME; 1983.

Recebido em: 15 Jun. 2017

Aceito em: 16 Nov. 2017