

# Processamento metalúrgico de minério de terras-raras por conversão hidrotérmica alcalina e controle do ferro

Marisa Nascimento<sup>1</sup> 

Bruna Malvar Castello Branco<sup>1</sup> 

Paulo Sergio Moreira Soares<sup>1</sup> 

## Resumo

O trabalho examina a conversão hidrotérmica alcalina para a extração de terras raras a partir da monazita e o comportamento do ferro como principal contaminante, empregando uma solução de hidróxido de sódio seguida de lixiviação clorídrica. Inicialmente foram construídos diagramas Eh-pH, para a identificação das regiões de estabilidade das espécies formadas na etapa de conversão. Ensaios iniciais identificaram a concentração de NaOH, a temperatura e a razão sólido-líquido como as mais importantes variáveis nesse processo. Ensaios complementares confirmaram que maiores percentuais de extração de lantânio no licor clorídrico são alcançados com a conversão alcalina a 140 °C e com o aumento da concentração de NaOH. A variação da razão sólido-líquido apresentou pequeno efeito na extração de lantânio para o licor clorídrico. Os melhores resultados para a combinação de extração de lantânio e seletividade frente ao ferro foram obtidos a 140 °C (46,4% La e 1,5% Fe), razão sólido-líquido de 0,16 g/ml (65,5% La e 34,5% Fe) e [NaOH] igual ou inferior a 60g/100 ml (52,1% La e 4,5% Fe).

**Palavras-chave:** Monazita; Conversão alcalina; Terras raras; Lixiviação.

## Metallurgical processing of rare earths ore by alkaline hydrothermal conversion and control of iron

## Abstract

The study examines alkaline hydrothermal conversion for the extraction of rare earth elements from monazite and the behavior of iron as main contaminant, using a sodium hydroxide solution followed by hydrochloric leaching. Initially, Eh-pH diagrams were constructed to identify the stability regions of the species formed during the conversion step. Initial tests identified the concentration of NaOH, temperature, and solid-liquid ratio as the most important variables in this process. Further experiments confirmed that higher percentages of lanthanum extraction in the hydrochloric liquor are achieved with alkaline conversion at 140 °C and an increased concentration of NaOH. Variation in the solid-liquid ratio had a minimal effect on lanthanum extraction to the hydrochloric liquor. The best results for a combination of lanthanum extraction and selectivity against iron were obtained at 140 °C (46.4% La e 1.5% Fe), solid-liquid ratio 0.16 g/ml (65.5% La e 34.5% Fe), and NaOH concentration equal or less than 60g/100 ml (52.1% La e 4.5% Fe).

**Keywords:** Monazite; Alkaline conversion; Rare earths; Leaching.

## 1 Introdução

As principais fontes comerciais de minerais de terras raras - TR são a monazita e a xenotima, ambos fosfatos, além das argilas iônicas e a bastnaesita, um flúor carbonato [1]. A monazita, que é objeto do presente estudo, pode apresentar elementos contaminantes em sua composição em concentrações

variáveis [2-4] o que comumente exige etapas adicionais de processamento.

Usualmente a extração de terras raras a partir de monazita se dá por duas rotas de processamento metalúrgico denominadas ácida ou alcalina, conforme sejam empregados

<sup>1</sup>Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

\*Autor correspondente: marisa@cetem.gov.br

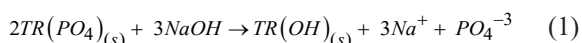


reagentes de um ou outro tipo para o ataque químico dos concentrados [2,5-10].

A rota alcalina pode ser realizada pelas técnicas de tratamento térmico em forno ou reação de conversão hidrotérmica sob pressão.

Na técnica de conversão hidrotérmica sob pressão, a monazita é atacada com hidróxido de sódio aquoso (50-70% em peso) [1,11-13]. Alguns resultados mostram que a adição de solução alcalina de carbonato e o aumento da temperatura, favorece uma lixiviação seletiva [14], mas não há informações com relação ao comportamento do ferro, um contaminante comum em depósitos brasileiros de TR.

Outros trabalhos reportam bons resultados na decomposição de monazita contida em um concentrado finamente moído (96,5% passante em 0,044mm) com solução aquosa de NaOH 45% a uma razão de 1,5 kg de NaOH por kg de monazita. Isso representa quase 300% de excesso em relação ao estequiométrico. A reação de conversão ocorre em reator fechado por um período de 3 horas e 140°C de temperatura reacional. Um aumento da temperatura resulta em uma decomposição virtualmente completa da monazita, mas o hidróxido precipitado é pouco solúvel em ácidos, provavelmente devido a sua desidratação parcial. Uma desvantagem citada é o alto consumo de reagente [15-18]. A reação de conversão alcalina dos fosfatos de TR pode ser descrita pela Equação 1:



O sólido formado contendo hidróxido de terras-raras é separado diretamente por filtração dos fosfatos de sódio em solução. O fosfato de sódio é um subproduto interessante para a indústria de fertilizantes. É necessário o emprego de grande quantidade de NaOH na operação, o que, além de implicar em maior custo de processamento do concentrado monazítico, pode dificultar a operação de filtração do hidróxido de TR convertido [19]. A matéria insolúvel contendo hidróxidos de TR é então submetida à lixiviação ácida [6,11,12].

O trabalho examina a conversão hidrotérmica alcalina para a extração de terras raras a partir da monazita e o comportamento do ferro como principal contaminante, empregando uma solução de hidróxido de sódio seguida de lixiviação clorídrica.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Análise termodinâmica

Foi realizado um estudo termodinâmico para o sistema TR-Na-P-H<sub>2</sub>O. Os dados termodinâmicos necessários aos cálculos e construção dos diagramas foram extraídos da base de dados do programa HSC Chemistry for Windows 9.1, da empresa Metso-Outokumpu Oy.

### 2.2 Caracterização da amostra

O minério utilizado nos ensaios é proveniente de um depósito mineral de nióbio localizado em Araxá - MG. Os minerais de ganga incluem limonita e goethita (35%),

barita (20%), magnetita (16%), gorceixita (5%), monazita (5%), ilmenita (4%) e quartzo (5%) e outros (5,4%) [20]. O principal mineral carreador de TR no depósito é a monazita. As características mineralógicas da amostra resultam em uma dificuldade para a concentração mineral e a consequente separação física dos minerais de TR [21,22].

A amostra foi classificada em peneira (75 µm) e deslamada em hidrociclone. A fração fina (overflow) foi utilizada nesse trabalho. De acordo com resultados anteriores essa fração representa 21,35% do ROM em peso [23].

A distribuição granulométrica da amostra foi realizada em equipamento Malvern Mastersizer 2000 e apresentou p90 de 11 µm. A amostra também foi analisada por Fluorescência de Raios-X (FRX). Em base óxidos, Fe é o maior constituinte da amostra (61,2%) enquanto os elementos de terras raras (La, Ce, Nd, Pr e Gd) somam cerca de 7,09%. Os elementos La, Ce, Nd e Pr (terras-raras leves) correspondem a cerca de 95% em massa do total dos TR no minério.

As principais fases minerais, foram caracterizadas por Difração de Raios-x (DRX). Além da Monazita (fosfato de TR), a caracterização revelou Goethita como a principal fase carreadora de Fe nessa fração e também identificou a presença de Barita.

### 2.3 Ensaios preliminares

Os ensaios foram realizados em um reator Parr Instruments, modelo 4530, fabricado em liga Inconel e acoplado a um controlador de temperatura e agitação.

As amostras foram tratadas com solução alcalina (NaOH P.A. Sigma Aldrich), com razões sólido-líquido (S/L) de 0,1 e 0,2 g/ml. Também foram estudados em cada experimento o tempo reacional (t) com níveis 2 e 4 h, a temperatura (T), 100 e 200 °C, a concentração ([NaOH]), 50 e 70 g/100ml e a agitação de 300 e 500 RPM. Os ensaios obedeceram a um planejamento de experimentos fatorial incompleto de dois níveis e com ponto central.

Após cada ensaio, as soluções finais foram separadas dos produtos sólidos por filtração em funil de Büchner. Os sólidos foram então lavados com água deionizada a quente e secos em estufa a 70 °C por 24 h.

Os produtos sólidos da conversão alcalina, foram submetidos a uma lixiviação clorídrica para solubilização dos hidróxidos de TR. Os ensaios de lixiviação clorídrica foram realizados à temperatura ambiente, em reator de vidro com agitação magnética. A lixiviação foi realizada com 90 ml de solução de HCl 1 mol/l e por um período de 3 h. Em todos os ensaios a agitação foi mantida em 300 rpm.

Após cada ensaio, as soluções finais foram separadas dos resíduos sólidos por filtração em funil de Büchner. Os sólidos foram então lavados com 90 ml de água deionizada e secos em estufa a 60 °C por 24 h.

Os sólidos resultantes dos ensaios foram analisados por fluorescência de raios-X (FRX) em espectrômetro Axios Max, Panalytical. As soluções aquosas por sua vez foram

analisadas por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Horiba, para os elementos La e Fe.

## 2.4 Ensaios complementares

Ensaios complementares foram realizados para detalhamento individual das três variáveis de processo mais importantes: T entre 120 e 180 °C, S/L entre 0,07 e 0,16 g/ml e [NaOH] entre 30 e 70 g/100ml. O tempo (t) e a agitação foram mantidas constantes em 3 horas e 400 rpm respectivamente para todos os ensaios. Os ensaios de conversão alcalina e de lixiviação clorídrica foram realizados conforme descrito no item 2.3.

Esses ensaios foram realizados para verificar o efeito individual dessas variáveis sobre a extração de La e Fe, bem como sobre a seletividade, que foi analisada pelas diferenças entre os percentuais de extração desses dois elementos. Adicionalmente, o percentual de extração de fósforo para o licor alcalino foi acompanhado para auxiliar na discussão dos resultados.

## 3. Resultados

### 3.1 Análise termodinâmica

Monazita é a principal fase mineral carreadora de TR na amostra de estudo. A rota examinada tem como principal reação a conversão dos fosfatos de TR ( $\text{TRPO}_4$ ) em hidróxidos ( $\text{TR(OH)}_3$ ) como mostrado na Equação 1.

As Figuras 1 e 2 mostram os diagramas Eh-pH dos sistemas La-P-Na- $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C, sendo o elemento lantânio representativo das TR na amostra. A concentração de sódio, [Na], foi considerada como 15 molal, o que corresponde

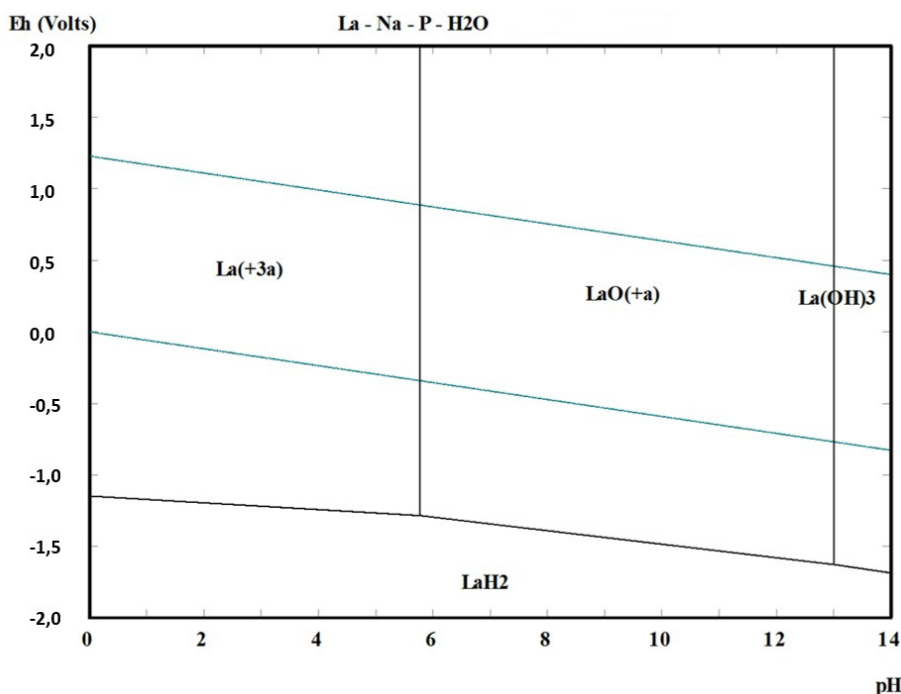
aproximadamente a uma solução de NaOH com concentração de 60 g/100ml. Na Figura 1 verifica-se a formação de hidróxido de lantânio para valores de pH superiores a 13. Outros autores reportam a estabilidade dos hidróxidos  $\text{La(OH)}_3$ ,  $\text{Ce(OH)}_3$ ,  $\text{Nd(OH)}_3$  em valores de pH maiores que 7,5 para sistemas TR- $\text{H}_2\text{O}$ , onde  $[\text{TR}] = 1 \times 10^{-3}$  molal e 25 °C [24] e pH maior que 8 para  $[\text{TR}] = 1 \times 10^{-4}$  molal [25]. A adição de fósforo ao sistema de estudo leva ao deslocamento da linha vertical de estabilidade dos hidróxidos para valores de pH mais elevados como observado na Figura 1 e descrito na literatura [24].

Para valores de pH inferiores a 13 a espécie  $\text{LaO}^{+1}$  é prevalente no diagrama da Figura 1, o que configura uma dissolução indesejada de TR. Íons fosfato e sódio são solúveis nessas condições reacionais e permanecem dissociados no licor (Figuras 2 e 3).

A elevação da temperatura para 100°C faz com que a região de estabilidade do hidróxido de lantânio formado aumente em relação ao observado na Figura 1, sendo então possível verificar a região de estabilidade desta espécie a partir de um valor de pH superior a 11,7 (Figura 4).

Para a temperatura ainda mais elevada, como 200 °C, a formação de hidróxido de lantânio é desfavorecida e espécies como  $\text{LaO}_2\text{H}_{\text{aq}}$  e  $\text{LaO}_2^-_{\text{aq}}$  podem ser formadas, configurando então uma perda de lantânio para a solução (Figura 5).

De fato, trabalhos anteriores sobre reações hidrotérmicas alcalinas, aplicadas à decomposição de minérios de TR, relatam que o aumento da temperatura reacional poderia levar a formação de espécies solúveis como  $\text{LaOOH}$  [26], o que resultaria em uma perda de TR para a solução alcalina. Essa dissolução pode ser reduzida com a adoção de um maior percentual de sólidos e consequente aumento da concentração



**Figura 1.** Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P- $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C ( $[\text{La}] = [\text{P}] = 1 \times 10^{-5}$  molal;  $[\text{Na}] = 15$  molal).

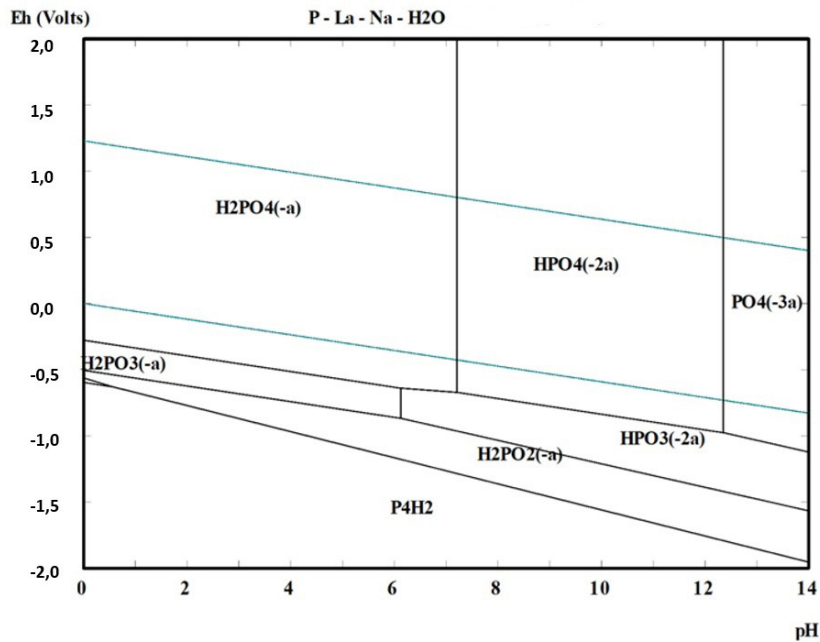


Figura 2. Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 25 °C ([La] = [P] = 1x10<sup>-5</sup> molal; [Na] = 15 molal).

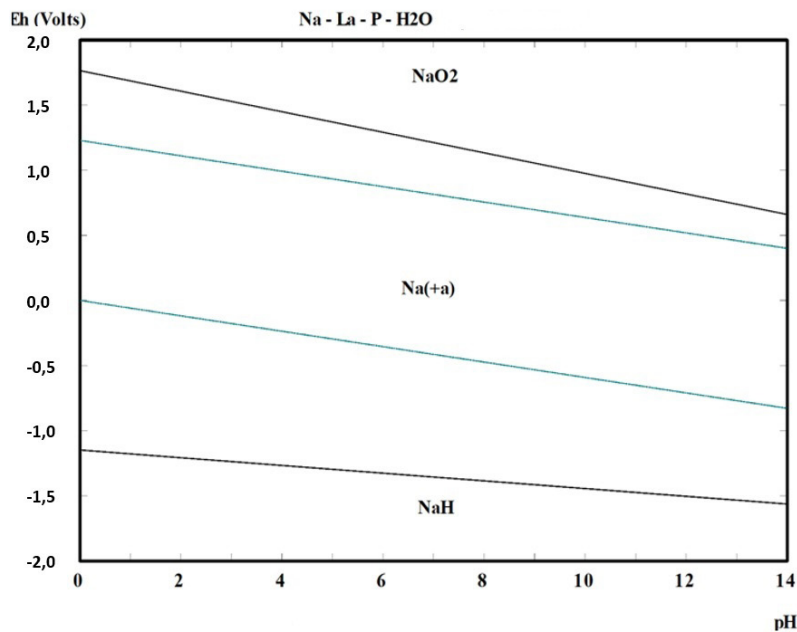


Figura 3. Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 25 °C ([La] = [P] = 1x10<sup>-5</sup> molal; [Na] = 15 molal): Destaque para a estabilidade de espécies com sódio.

de TR na solução, o que minimizaria a dissolução dos hidróxidos formados. Este é o caso apresentado na Figura 6, um diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O, onde a região de estabilidade do hidróxido de lantânio é prevalecte e ampliada em relação ao observado na Figura 5, na mesma temperatura de 200 °C, para concentrações, [La] = [P] = 1

molal e [Na] = 15 molal. Adicionalmente, a literatura reporta que o aumento da temperatura para 200 °C resulta em uma elevada decomposição da monazita, porém os precipitados de hidróxidos formados são pouco solúveis em ácidos por conta de sua desidratação parcial, o que desfavoreceria o processo posterior de lixiviação clorídrica [18].

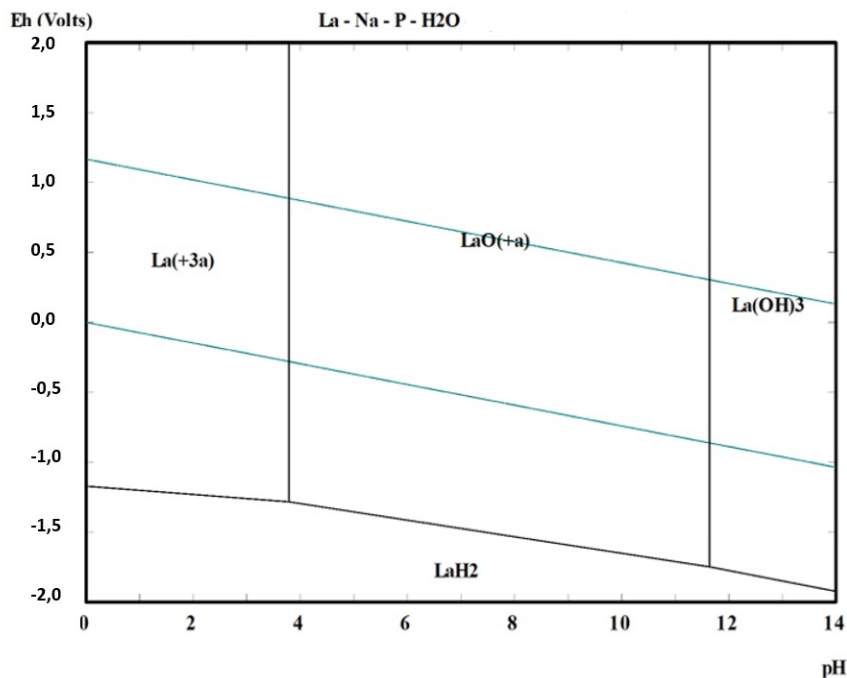


Figura 4. Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 100 °C ([La] = [P] = 1x10<sup>-5</sup> molal; [Na] = 15 molal).

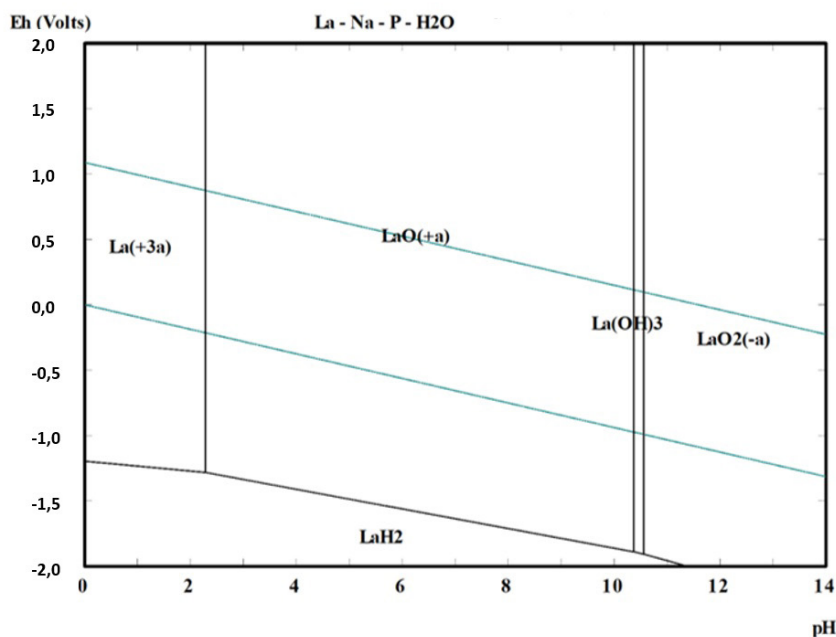


Figura 5. Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 200 °C ([La] = [P] = 1x10<sup>-5</sup> molal; [Na] = 15 molal).

No processo desenvolvido pela *Société des Produits Chimiques des Terres Rares* (atualmente RHODIA) as melhores condi es reacionais para conversão dos hidróxidos de TR ocorrem aproximadamente a 140 °C, razão massa de NaOH por massa de concentrado de Monazita (60% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) igual a 1,5, tempo reacional entre 2 e 3 horas e concentra o de NaOH entre 45 e 50% [15-18]. Isso equivale aproximadamente a uma concentra o de sódio no meio reacional de 11,2

molal e concentra o de lantânio de 1,1 molal, na hipótese do comportamento de todos os TR ser análogo ao do La. Nestas condi es, a região de estabilidade do hidróxido de lantânio ocorre a partir de pH 8, na região de estabilidade da  gua (Figura 7).

Nestas mesmas condi es, porém, ocorrem espécies de fosfato de sódio sólidas (Figura 8) e a dissolu o destas para sua futura recupera o   dependente da concentra o

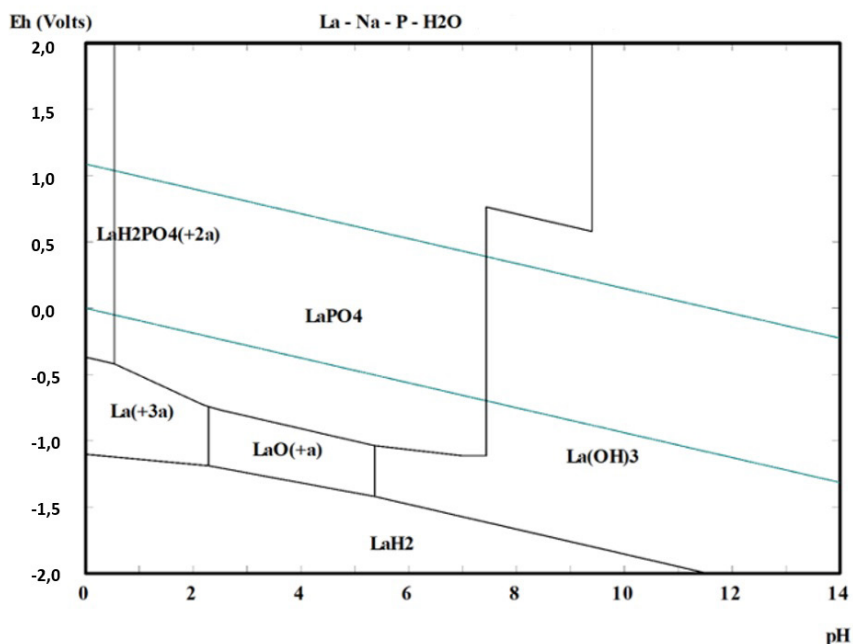


Figura 6. Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 200 °C ([La] = [P] = 1 molal; [Na] = 15 molal).

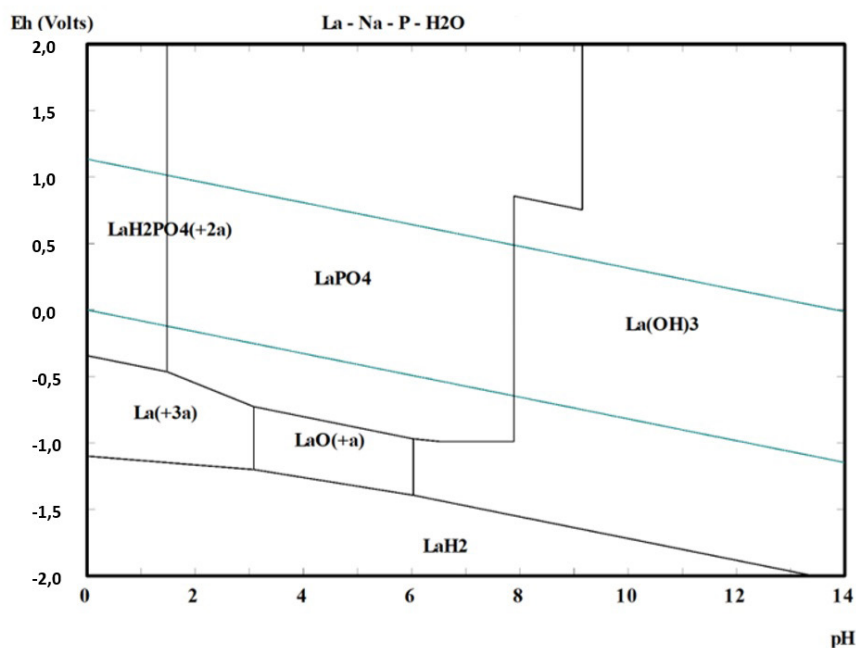
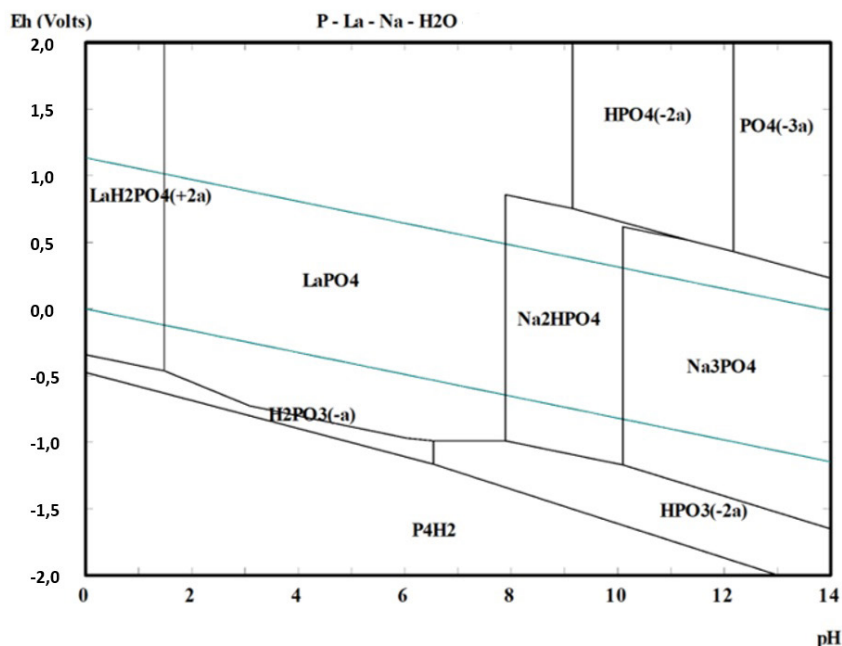


Figura 7. Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 140 °C ([La] = [P] = 1,1 molal; [Na] = 11,25 molal).

de NaOH no meio. Quanto menor a concentração de NaOH presente, mais facilmente serão solubilizadas essas espécies. Assim, a etapa de lavagem do precipitado resultante da conversão alcalina é importante para garantir a redução da concentração de NaOH no meio reacional. Uma maior temperatura da água de lavagem nessa etapa tem o papel de evitar a eventual dissolução indesejada de hidróxidos de TR.

Industrialmente, a mistura resultante do processo hidrotérmico é transferida para um tanque onde é realizada uma diluição até que a concentração de NaOH seja de 30%. Nestas condições, a concentração de lantânio é reduzida para 0,47 molal. Esse tanque é aquecido a uma temperatura entre 100 e 110°C por 1 hora de forma a prevenir a cristalização do fosfato de sódio. A mistura é filtrada ainda quente [26].



**Figura 8.** Diagrama Eh-pH para o sistema La-Na-P-H<sub>2</sub>O a 140 °C ([La] = [P] = 1,1 molal; [Na] = 11,25 molal). Destaque para as espécies químicas com fósforo.

Verifica-se pela análise termodinâmica, que as variáveis, temperatura, concentração de NaOH na conversão alcalina e a razão S/L podem influenciar diretamente na conversão de fosfatos de TR em hidróxidos sólidos e a liberação de fosfato de sódio como um coproduto.

### 3.2 Ensaios preliminares

Os resultados foram calculados para os testes de conversão alcalina seguido de lixiviação clorídrica e os percentuais de extração variaram entre 49-89% para La e 5-45% para Fe.

Diagramas de Pareto foram construídos considerando a recuperação global de valores após a lixiviação clorídrica. Os valores representam os efeitos das variáveis sobre a recuperação de lantânio e solubilização de ferro levando em conta as etapas combinadas: conversão alcalina e lixiviação clorídrica.

De acordo com a Figura 9, a [NaOH] no processo de conversão alcalina é a variável mais importante para a extração de lantânio, levando-se em consideração um nível de confiança de 90%. O seu valor é positivo, indicando que um aumento da [NaOH] favorece um maior percentual de extração de lantânio, para os níveis de variáveis estudados. A temperatura (T) da conversão alcalina também é uma variável significativa e seu aumento favorece uma maior extração de lantânio para o licor clorídrico. Para um mesmo nível de confiança, a variável S/L também é significativa e sua redução favorece a extração de lantânio para o licor. As demais variáveis avaliadas não foram significativas.

A análise estatística mostrou uma boa adequação do modelo linear aos resultados experimentais com um coeficiente de correlação calculado de 0,97.

A Figura 10 mostra o diagrama de Pareto tendo como variável resposta o percentual de extração de Fe para o licor clorídrico. Verifica-se que a concentração de NaOH na conversão alcalina também é a variável mais importante, seguido da temperatura para um nível de confiança de 90%. Ambos os efeitos são positivos, sugerindo que um maior percentual de solubilização de Ferro no licor clorídrico é obtido com o aumento da concentração de NaOH e a elevação da temperatura. O modelo linear correspondeu a um coeficiente de correlação de 0,84 com relação a adequação aos resultados experimentais.

### 3.3 Ensaios complementares

A Figura 11 mostra a influência da concentração de NaOH nos percentuais de extração de Fe e La para o licor clorídrico e P para o licor alcalino.

É possível verificar a relação da extração de fósforo no licor alcalino com a extração de lantânio na lixiviação clorídrica. Essa relação revela a conversão do fosfato de terras raras (monazita) em hidróxidos conforme exemplificado na reação representada na Equação 1. Até 50g/100ml de concentração de NaOH não se observa efeito significativo no aumento da conversão do fosfato de terras raras em hidróxidos, e o percentual de extração de fósforo se mantém aproximadamente constante entre 30 e 37%. Em consequência, o percentual de extração de lantânio na lixiviação clorídrica se mantém também aproximadamente

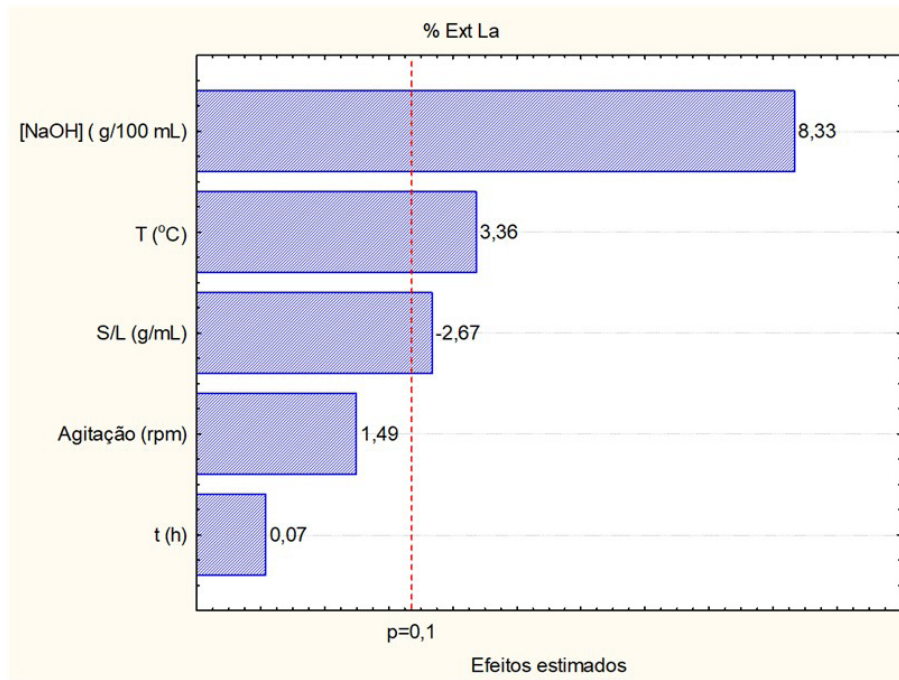


Figura 9. Efeitos das variáveis sobre a extração de lantânio.

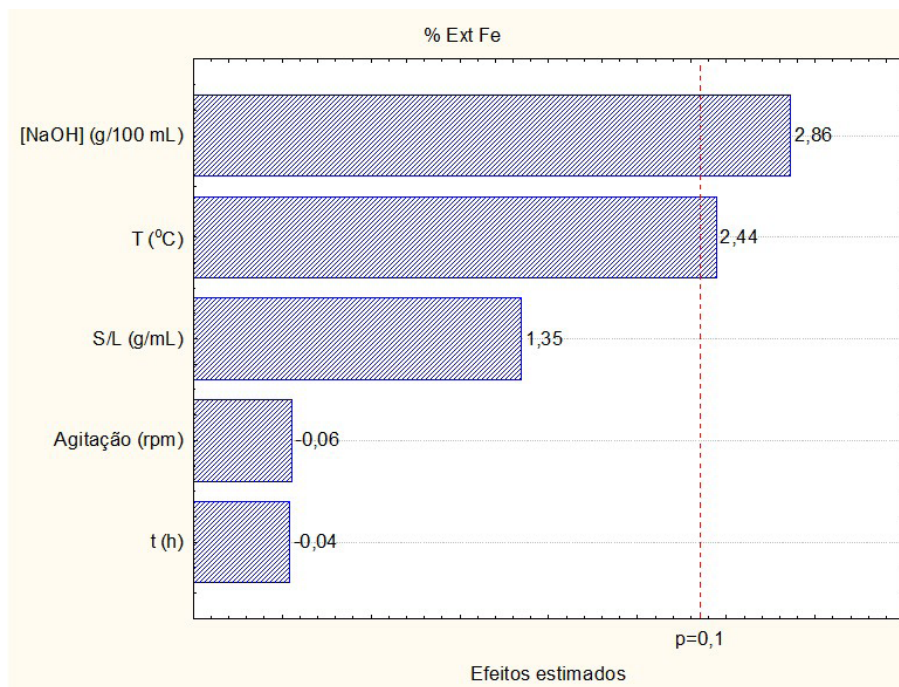


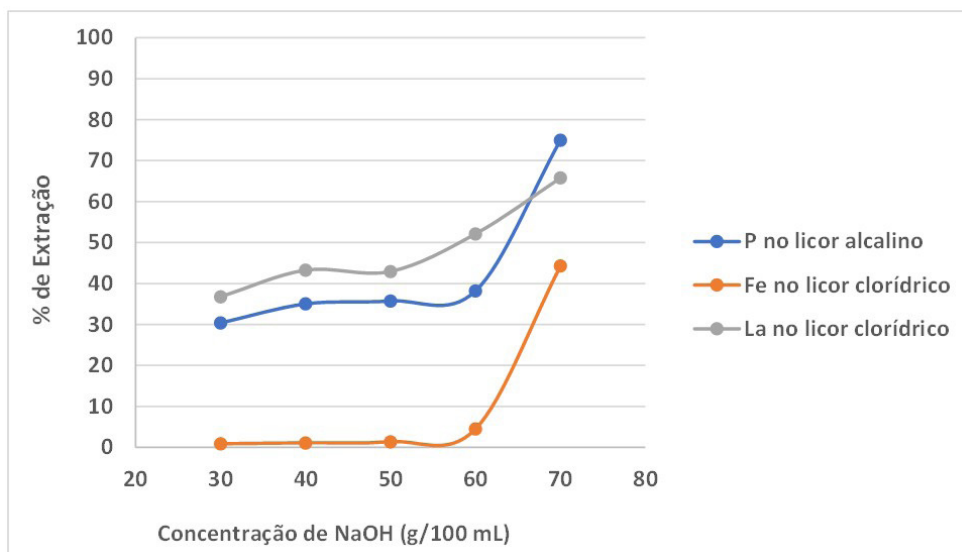
Figura 10. Efeitos das variáveis sobre a extração de ferro.

constante entre 37 e 43%. Nessa situação Fe se mantém em baixas taxas de extração e praticamente não é lixiviado para o licor clorídrico. Entre valores de 60 e 70 g/100ml de concentração de NaOH verificou-se uma acentuada elevação do percentual de extração de fósforo (atingindo cerca de 75% em termos de conversão alcalina da monazita), efeito esse acompanhado pela elevação do percentual de lantânio

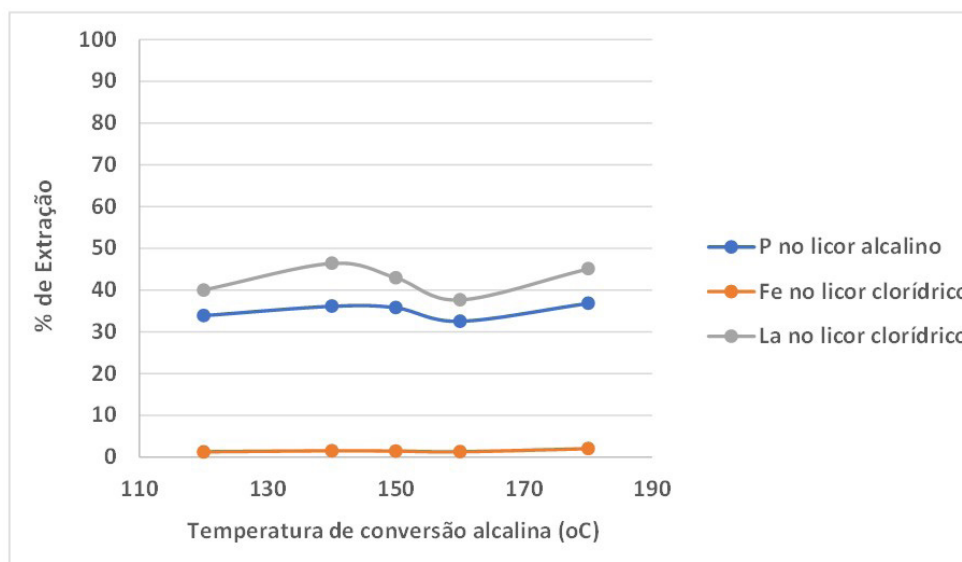
extraído para o licor clorídrico (atingindo o valor de 66%). Nessas condições, ferro foi extraído para o licor clorídrico e seu percentual de extração atingiu o valor de 44%, o que prejudica a seletividade do processo.

A Figura 12 mostra o efeito da temperatura de conversão alcalina sobre os percentuais de extração. O comportamento de extração de fósforo para o licor alcalino





**Figura 11.** Resultados de extração para P no licor alcalino e La e Fe para o licor clorídrico como função da concentração de NaOH (S/L = 0,1, t = 3 h, T = 150°C e agitação = 400 rpm).

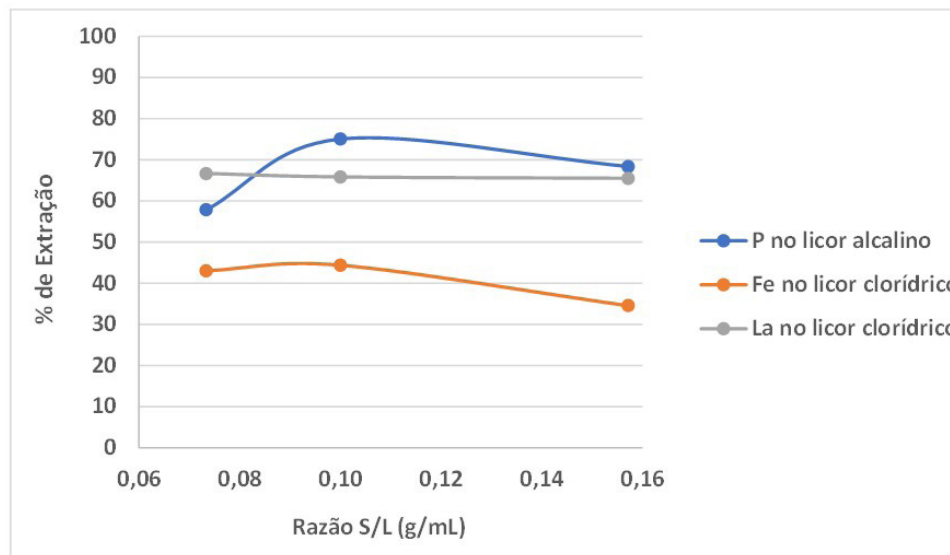


**Figura 12.** Resultados de extração para P no licor alcalino e La e Fe para o licor clorídrico como função da temperatura de conversão alcalina (S/L = 0,1, t = 3 h, [NaOH] = 50g/100 ml e agitação = 400 rpm).

acompanha o comportamento do lantânio para o licor clorídrico. Os máximos valores de extração de lantânio na lixiviação clorídrica, foram atingidos na temperatura de 140°C. Isto foi previsto na análise termodinâmica e representado pela maior região de estabilidade do hidróxido de lantânio na Figura 7. Em temperaturas inferiores ou superiores, como as testadas, as regiões de estabilidade do hidróxido de lantânio sólido são reduzidas, (Figuras 4 e 5) o que compromete a etapa posterior de lixiviação clorídrica. Nas condições experimentais, o percentual de ferro extraído para o licor clorídrico manteve-se baixo, atingindo até 2%

quando a conversão alcalina foi conduzida a 180°C, o que não compromete a seletividade do processo.

A investigação do efeito da razão sólido-líquido foi realizada mantendo-se constante as demais variáveis de processo em: temperatura de 150°C, tempo de 3 horas, concentração de NaOH de 70g/100ml e agitação de 400 rpm. Na Figura 13, a variação da razão sólido-líquido tem menor efeito sobre os percentuais de extração em comparação com a temperatura de conversão alcalina e a concentração de NaOH, como previsto na análise estatística mostrada nos diagramas de Pareto. Esses percentuais variaram entre 58 e 77% para fósforo, 65 e 67% para lantânio e 34 e 44% para ferro.



**Figura 13.** Resultados de extração para P no licor alcalino e La e Fe para o licor clorídrico como função da razão sólido-líquido ( $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 3\text{ h}$ ,  $[\text{NaOH}] = 70\text{g}/100\text{ ml}$  e agitação = 400 rpm).

#### 4 Conclusões

Foram estudadas as condições de processamento de uma amostra de monazita pela rota de conversão hidrotérmica alcalina seguida de lixiviação com ácido clorídrico.

Inicialmente foi examinada, em uma análise termodinâmica por meio de diagramas Eh-pH, a etapa de tratamento alcalino e as condições para a obtenção das espécies reacionais bem como as suas áreas de estabilidade.

Uma amostra de concentrado mineral contendo monazita como fase carreadora de terras raras foi submetida a ensaios de conversão alcalina sob pressão seguida de lixiviação clorídrica. Os resultados mostraram que os fosfatos de terras raras presentes na amostra são convertidos a hidróxidos de terras raras em fase sólida, enquanto os íons fosfato são solubilizados no licor alcalino.

A lixiviação clorídrica do produto sólido da conversão alcalina possibilitou a solubilização dos elementos de terras raras. O ferro foi também lixiviado e se apresenta como um contaminante importante.

Ensaio preliminares, realizados segundo um planejamento estatístico de experimentos, revelaram que as principais variáveis que influenciaram na conversão alcalina foram a concentração de NaOH, a temperatura, e a razão sólido-líquido.

Ensaio complementares mostraram que maiores percentuais de extração de lantânio para o licor clorídrico são alcançados com o aumento da concentração de NaOH. O melhor resultado, 65,8%, foi obtido com concentração

de NaOH de 70g/100ml. No entanto, a melhor seletividade (%La-%Fe) foi atingida na concentração de 60g/100ml de NaOH, sendo obtidas as extrações de 52,1% de La e 4,5% de Fe.

A temperatura de 140 °C na conversão alcalina levou a um maior percentual de extração de lantânio na etapa subsequente de lixiviação clorídrica, 46,4%. A mesma temperatura levou a uma maior seletividade, com a extração de 1,5% de Fe.

A variação da razão sólido-líquido na conversão alcalina apresentou pequeno efeito na extração de lantânio para o licor clorídrico que variou entre 65,5 e 66,6%. O melhor resultado para seletividade frente ao ferro foi obtido em uma razão de 0,16 g/ml, que apresentou 65,5% de extração de La e 34,5% de extração de Fe para o licor clorídrico.

Os resultados obtidos, para os níveis de variáveis testados, foram condizentes com aqueles da literatura e com os estimados pela análise termodinâmica realizada nesse trabalho.

Os melhores resultados para a combinação de extração de lantânio e seletividade frente ao ferro foram obtidos a uma temperatura de 140°C, 0,16 g/ml de razão sólido-líquido e com concentração de NaOH de 60g/100ml.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem os recursos do INCT Terras Raras (<https://inct-terras-raras.prp.usp.br/>).

#### Referências

- Jha M, Kumari A, Panda R, Kumar J, Yoo K, Lee J. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*. 2016;165:2-26. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.003>.

- 2 Krishnamurthy N, Gupta CK. Extractive metallurgy of rare earths. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2015.
- 3 Lapidus GT, Doyle FM. Selective thorium and uranium extraction from monazite: II. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. *Hydrometallurgy*. 2015;155:161-167. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.015>.
- 4 Lapidus GT, Doyle FM. Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. Single-stage oxalate leaching. *Hydrometallurgy*. 2015;154:102-110. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.006>.
- 5 Alves RC, Nascimento M, Paulino JF, Afonso JC. Selection of a hydrometallurgical process for rare earths extraction from a Brazilian monazite. *Hydrometallurgy*. 2021;200. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105556>.
- 6 Berry L, Galvin J, Agarwal V, Safarzadeh MS. Alkali pug bake process for the decomposition of monazite concentrates. *Minerals Engineering*. 2017;109:32-41. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.007>.
- 7 Berry L, Agarwal V, Galvin J, Safarzadeh M. Decomposition of monazite concentrate in sulphuric acid. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2018;57:422-433. <http://doi.org/10.1080/00084433.2018.1478490>.
- 8 Demol J, Ho E, Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C. *Hydrometallurgy*. 2018;179:254-267. <http://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2018.06.002>.
- 9 Purwanti T, Setyadji M, Astuti W, Perdana I, Petrus HTBM. Phosphate Decomposition by Alkaline Roasting to Concentrate Rare Earth Elements from Monazite of Bangka Island, Indonesia. *Journal of Mining Science*. 2020;56:477-485. <http://doi.org/10.1134/S1062739120036763>.
- 10 Nascimento M, Lemos F, Guimarães R, Sousa C, Soares P. Modeling of REE and Fe extraction from a concentrate from Araxá (Brazil). *Minerals (Basel)*. 2019;9. <http://doi.org/10.3390/min9070451>.
- 11 Abdel-Rehim AM. An innovative method for processing Egyptian monazite. *Hydrometallurgy*. 2002;67:9-17. [http://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00134-2](http://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00134-2).
- 12 Habashi F. Extractive metallurgy of rare earths. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2013;52:224-233. <http://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000081>.
- 13 Kumari A, Panda R, Jha M, Lee J, Kumar J, Kumar V. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;21:696-703. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.039>.
- 14 El-Nadi YA, Daoud JA, Aly HF. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite. *International Journal of Mineral Processing*. 2005;76:101-110. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.12.005>.
- 15 Calkins GD, Filbert RB Jr, Bearnse AE, Clegg JW. Recovery of thorium and uranium from monazite sand. Vol. 1. Columbus, Ohio: Battelle Memorial Inst.; 1950.
- 16 de Rohden N-SC, Beaumontel MP. Treatment of Monazite. US Patent 2783125, 1957.
- 17 Mukherjee TK. Development of rare earths technology in India. In: Chidambaram R, Banerjee S, editors. *Materials research: current scenario and future projections*. 1st ed. New Delhi: Allied Publishers Pvt. Limited; 2003.
- 18 Zelikman AN, Krein OE, Samsonov GV. *Metallurgy of rare metals*. 2nd ed. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations; 1966.
- 19 Witharana WPWS, Prabath DHL, Madushanka RS, Rohitha LPS, Dissanayake DMDK. Extraction of rare earths from monazite in pulmoddai deposit. In: *Proceedings of ISERME 2021*; 2021; Moratuwa, Sri Lanka. Moratuwa: Department of Earth Resources Engineering, University of Moratuwa; 2021. p. 135-42.
- 20 Issa A Fo, Riffel BF. Some aspects of the mineralogy of CBMM niobium deposit and mining and pyrochlore ore processing - Araxá - MG/Brazil. In: *Proceedings of International Symposium Niobium 2001*; 2001; Orlando. Orlando: Niobium 2001 Limited/TMS (The Minerals, Metals & Materials Society); 2001. p. 1-15.
- 21 Lapidou-Loureiro FEV. *Terras-Raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas*. Vol. 21. Rio de Janeiro: CETEM/MCT; 1994.
- 22 Neumann R, Medeiros EB. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. *International Journal of Mineral Processing*. 2015;144:1-10. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.08.009>.
- 23 Silva MCN, Matiolo E. Estudo de concentração de monazita em uma amostra de carbonatito friável brasileiro. *Anais da XXIV Jornada de Iniciação Científica - CETEM*, Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC; 2016. p. 76-80.

- 24 Kim E, Osseo-Asare K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd- (PO<sub>4</sub>)-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Hydrometallurgy*. 2012;113-114:67-78. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.007>.
- 25 Yang X, Rozelle PL, Pisupati SV. The effect of caustic soda treatment to recover rare earth elements from secondary feedstocks with low concentrations. *Minerals Engineering*. 2021;173. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107184>.
- 26 Toyoda S, Ito K, Tokuda M. Decomposition of Rare Earth Containing Ores by Alkaline Hydrothermal Process. In: *Proceedings of International Symposium on the Extraction and Applications of Zinc & Lead*; 1995; Sendai. Sendai: The Mining & Materials Processing Institute of Japan and The Metallurgical Society of JIN; 1995, p. 500-504.

Recebido em: 01 Fev. 2024

Aceito em: 16 Out. 2024

**Editor Responsável:** André Carlos Silva 