



# **EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA**

**Edson Alves das Mercedes Junior**

**Matheus Martins Pacheco Faria**

## **Projeto Final de Curso**

**Orientadores**

**Professora Lidia Yokoyama, D.Sc  
Pesquisadora Marisa Nascimento, D.Sc**

**Março de 2021**

# ESTUDO DE EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA

*Edson Alves Das Mercês Junior*

*Matheus Martins Pacheco Faria*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Bianca de Souza Manhães Valverde, DSc

---

Ladimir José de Carvalho, DSc

Orientado por:

---

Lidia Yokoyama, D.Sc.  
(Orientadora – presidente da banca)

---

Marisa Nascimento, D.Sc  
(Co-orientadora)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2021

## FICHA CARTALOGRÁFICA

Junior, Edson Alves das Mercês; Faria, Matheus Martins Pacheco.

Extração de Terras Raras a partir de uma Monazita / Edson Alves das Mercês Junior e Matheus Martins Pacheco Faria. Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ 2021.

xi, 39 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

Orientadores: Lidia Yokoyama e Marisa Nascimento

1. Terras Raras. 2. Ferro. 3. Monazita. 4. *Baking* Ácido. 5. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). Lidia Yokoyama, Marisa Nascimento. I. Extração de Terras Raras a partir de uma Monazita.

## **AGRADECIMENTOS**

**Edson Alves das Mercês Junior**

À minha mãe, Rosângela, que, mesmo quando não pode estar tão presente, sempre me deu todo apoio e suporte necessário em todos os momentos da minha caminhada na faculdade e também na minha vida. Aos demais familiares que sempre torceram pelo meu sucesso e me apoiaram em alguns momentos difíceis. Aos meus professores e professoras ao longo da graduação. Em especial, às minhas orientadoras, Lidia Yokoyama e Marisa Nascimento, sem as quais a execução deste projeto não seria possível. Agradeço à todas as pessoas que eu tive o mínimo de contato dentro do centro de tecnologia da UFRJ que me colocaram no caminho certo ou me deram algumas dicas para prosseguir. Aos meus colegas de trabalho da P&G, CEDAE e GSK que acreditaram no meu potencial enquanto profissional, prestando o suporte necessário para a minha graduação e formação. Aos meus parceiros de vida e amigos da faculdade que caminharam junto comigo desde Agosto de 2014, compartilhando momentos, auxiliando nas derrotas e comemorando as vitórias: Alberto Wagner, Ariane Amaral, Beatriz Tsuruta, Carol Henriques, Carol Mello, Diogo Sucena, Estevão Barreto, Fillipe Gobbi, Gabriel Nunes, Guilherme Sales, Isabela Martins, Ivan Tonon, Marina Gomes, Márrio Cássio, Rafael Xavier, Ramon Moreira, Raphael Murta, Stephanie Castilho, Tauan Pereira, Thais Lourenço e Thiago Saraiva. Ao Matheus Faria, que desde 2014 tornou-se um verdadeiro amigo nesses anos de faculdade e que me deu o prazer de encerrar esse ciclo juntamente comigo. Aos meus amigos de vida que me ensinaram muito e sempre acreditaram em mim dando total apoio e suporte em todas as decisões da minha vida, estando presentes independentes de distância: Mariana Carvalho, Bianca Magalhães, Perla Rodrigues e Matheus Donato, e principalmente, à minha namorada Camila Castanon, que apesar de entrar na minha vida à pouco tempo em comparação ao início da faculdade, me ajudou demais em todos os momentos, me puxando quando era necessário e me alegrando em todos os dias da minha vida.

*Edson Alves Das Mercês Junior*

## **AGRADECIMENTOS**

**Matheus Martins Pacheco Faria**

Aos meus pais Carlos e Otilia, que sempre me deram todo apoio e suporte necessário não somente nessa longa jornada e etapa, mas como também em toda a minha vida, desde os meus primeiros passos. À minha irmã Caroline, que sempre esteve ao meu lado, me dando suporte, criticando, sugerindo e sempre me motivando. Aos demais familiares que, apesar das distâncias, sempre torceram pelo meu sucesso e me apoiaram. Aos meus professores e professoras ao longo da graduação. Em especial, às minhas orientadoras, Lidia Yokoyama e Marisa Nascimento, sem as quais a execução deste projeto não seria possível. Agradeço todos os profissionais do CETEM, independente do laboratório, que sempre estiveram à disposição para me ajudar, ensinar e transmitir conhecimento ao longo da minha trajetória de quase dois anos como bolsista de Iniciação Científica e Tecnológica. Em especial, aos eternos parceiros de laboratório João Victor, Pedro Henrique Rocha e Raphael Alves. Aos meus colegas de trabalho da Infineum que acreditaram no meu potencial enquanto profissional, prestando o suporte necessário para a minha graduação e formação. Aos meus parceiros de vida e amigos da faculdade que caminharam junto comigo desde Agosto de 2014, compartilhando momentos, auxiliando nas derrotas e comemorando as vitórias: Alberto Wagner, Ariane Amaral, Beatriz Tsuruta, Carol Henriques, Carol Mello, Diogo Sucena, Estevão Barreto, Fillipe Gobbi, Gabriel Nunes, Guilherme Sales, Isabela Martins, Ivan Tonon, Marina Gomes, Márrio Cássio, Rafael Xavier, Ramon Moreira, Raphael Murta, Stephanie Castilho, Tauan Pereira, Thais Lourenço e Thiago Saraiva. Ao Edson Alves, que desde 2014 tornou-se um verdadeiro amigo nesses anos de faculdade e que encerra esse ciclo juntamente comigo. Aos meus amigos de vida que me ensinaram muito e sempre acreditaram em mim dando total apoio e suporte em todas as decisões da minha vida, estando presentes independentes de distância, turma, turno e faculdade: Caio Fernandes, Carolina Travassos, Pietro Guimarães e Rafael Marques, e principalmente, à Juliana Cremonese, que apesar de estar em outro estado, sempre se fez presente na minha vida, desde 2013, e sempre permaneceu acompanhado mesmo que de longe toda a minha jornada, me guiando, orientando e dando total suporte.

*Matheus Martins Pacheco Faria*

Resumo Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA**

Edson Alves Das Mercedes Junior

Matheus Martins Pacheco Faria

Março, 2021

Orientadores: Prof. Lidia Yokoyama, D.Sc.

Prof. Marisa Nascimento, D.Sc.

Os Elementos de Terras Raras (ETRs ou TRs, apenas) possuem propriedades que permitem que estes desempenhem uma função crucial desde às ciências dos materiais avançadas até em tecnologias nucleares. O Brasil possui um importante papel na cadeia produtiva dessa commodity, por se tratar de um grande detentor mundial de reservas, contudo se produz e consome pouco desses produtos no país. Sendo assim, diversos estudos vêm sendo realizados para aumentar a produção destes no Brasil. Apenas três minerais são considerados principais nos quais a extração de TRs é viável: monazita, objetivo deste estudo, bastnasita e xenotima. Diversas técnicas hidrometalúrgicas são utilizados para extrair as TRs da monazita, como *baking* ácido, rota proposta no estudo. Contudo, monazita pode apresentar-se difundida com outras fases minerais, sendo assim, deve-se garantir o controle das condições operacionais a fim de reduzir a presença de contaminantes, como Fe e Th, nos licores de extração. O presente trabalho tem como objetivo avaliar as condições *baking*/lixiviação de TR, com solução de ácido sulfúrico, de uma amostra de monazita, a fim de garantir uma recuperação mais seletiva das TRs para minimizar a extração de ferro, cujo elemento é considerado um contaminante. Para tanto, duas bateladas de experimentos foram realizadas. Os primeiros resultados experimentais mostraram boas extrações para TR e Th, outro contaminante estudado, sendo estas máximas para o Th. As variáveis que influenciaram na seletividade da rota para a extração das TR frente ao ferro, foram temperatura de *baking* (TF), tempo de lixiviação (tL) e razão ácido/amostra (ACs). A segunda batelada de experimentos resultou em boas extrações para TR. Para o elemento Fe, os resultados evidenciaram a possibilidade do controle da seletividade, assim, dentro das variáveis propostas é possível garantir uma boa extração de TR minimizando a extração do Fe. As condições ótimas de operação para o *baking* sulfúrico, maximizando a seletividade na extração de TR, foram TF (600°C a 900°C) e ACs (0,1 a 0,4), levando em conta que a variável tL se mostrou pouco significativa, sendo constante e igual a 40 min. Por fim, um estudo termodinâmico foi conduzido a fim de esclarecer o comportamento das reações envolvidas para a rota proposta.

Abstract of a final paper presented to Escola de Química as partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Chemical Engineering.

## **RARE EARTHS EXTRACTION FROM A MONAZITE**

Edson Alves Das Mercedes Junior

Matheus Martins Pacheco Faria

March, 2021

Supervisor: Prof. Lidia Yokoyama, D.Sc.

Prof. Marisa Nascimento; D.Sc.

Rare Earth Elements (REEs or REs only) have properties that allow them to play a crucial role from advanced material sciences to nuclear technologies. Brazil has an important role in the production chain of this commodity, as it is a major world holder of reserves, but it produces and consumes little of these products. Therefore, several studies have been carried out to increase their production in Brazil. Only three minerals are considered the main ones in which the extraction of REs is possible: monazite, the objective of this study, bastnaesite and xenotime. Several hydrometallurgical techniques are used to extract the REs from the monazite, such as acid baking, the proposed route in the study. However, monazite can be diffused with other mineral phases, therefore, the control of operational conditions must be guaranteed in order to reduce the presence of contaminants, such as Fe and Th, in the extraction liquors. The present work aims to evaluate the baking / leaching conditions of RE, with sulfuric acid solution, from a monazite sample, in order to guarantee a more selective recovery of the REs minimizing the extraction of iron, whose element is considered a contaminant. For this purpose, two batches of experiments were carried out. The first experimental results showed good extractions for RE and Th, another contaminant studied, these being maximum for Th. The variables that influenced the selectivity of the route for the extraction of RE compared to iron, were baking temperature (TF), leaching time (tL) and acid / sample ratio (ACs). The second batch of experiments resulted in good extractions for RE. For the Fe element, the results showed the possibility of selectivity control, thus, within the proposed variables it is possible to guarantee a good extraction of RE minimizing the extraction of Fe. The optimal operating conditions for sulfuric baking, maximizing the selectivity in the extraction of RE, were TF (600°C to 900°C) and ACs (0.1 to 0.4), considering that the variable tL was not significant, being constant and equal to 40 min. Finally, a thermodynamic study was conducted in order to clarify the behavior of the reactions involved for the proposed route.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Onde estão as terras-raras no Brasil.....	10
<b>Figura 2.</b> Fluxograma de Produção de Terras Raras a partir do rejeito da planta de concentração de Nióbio.....	11
<b>Figura 3.</b> Resultados de extração de TR para o <i>baking</i> ácido.....	23
<b>Figura 4.</b> Resultados de extração de TR totais, Fe e Th para o <i>baking</i> ácido.....	24
<b>Figura 5.</b> Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função do % de TR extraídas no <i>baking</i> ácido (90% de significância).....	25
<b>Figura 6.</b> Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função da razão entre % de TR por % de Fe extraído no <i>baking</i> ácido (90% de significância). ....	25
<b>Figura 7.</b> Resultados de extração para TR totais e Fe dos testes realizados para <i>baking</i> ácido. ....	27
<b>Figura 8.</b> Representação gráfica da superfície de resposta da equação gerada por %TR/%Fe com um tL constante em 40 min. ....	28
<b>Figura 9.</b> Diagrama $\Delta G^\circ$ x T para as reações A a G.....	31



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Elementos de Terras Raras Leves (La-Eu): Principais aplicações. Adaptado de U.S. Geological Survey, Circular 930-N apud Humphries, 2013.....	5
<b>Tabela 2.</b> Elementos de Terras Raras Pesadas (Gd-Lu): Principais aplicações. Adaptado de U.S. Geological Survey, Circular 930-N apud Humphries, 2013.....	6
<b>Tabela 3.</b> Produção e Reservas Mundiais de Terras Raras. Adaptado de U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Janeiro de 2020.....	6
<b>Tabela 4.</b> Planejamento de ensaios de <i>baking</i> ácido (Plackett-Burman) .....	20
<b>Tabela 5.</b> Planejamento estatístico composto central dos experimentos (Cubo- Estrela).....	21
<b>Tabela 6.</b> Composição química (em % base óxido) do concentrado obtida por fluorescência de raio-X (FRX) .....	22
<b>Tabela 7.</b> Resultados de extração e seletividade para os testes 7 e 12 utilizando a modelagem matemática equacionada.....	29
<b>Tabela 8.</b> Reações utilizadas no processo de <i>baking</i> da amostra (ALVES, 2019). ..	30

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%Fe	Percentual de Extração de Ferro
%TR	Percentual de Extração de Terras Raras
%TR/%Fe	Seletividade Da Extração De Terras Raras Frente À Extração Concomitante De Ferro
ACs	Razão Ácido Amostra
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
ETRs ou ETR	Elementos de Terras Raras
EUA	Estados Unidos da América
FRX	Fluorescência de Raios X
INB	Indústrias Nucleares Brasileiras
NUCLEMON	Nuclebrás Monazita
ORQUIMA	Indústrias Químicas Reunidas S/A
PNM	Plano Nacional de Mineração
T	Temperatura
TF	Temperatura de Forno (Temperatura do processo de <i>baking</i> )
tL	Tempo de Lixiviação
TRs ou TR	Terras Raras
USAM	Usina Santo Amaro

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Características e aplicações de Terras Raras .....	4
2.2. Terras Raras no Mundo .....	6
2.3. Terras Raras no Brasil .....	8
2.4. Amostra de Trabalho .....	11
2.5. <i>Baking</i> ácido (Rota com ácido sulfúrico) .....	12
2.5.1. Proposta Reacional de Berni e Colaboradores .....	13
2.6. Técnicas de separação de Terras Raras .....	14
2.7. Planejamento Estatístico Experimental .....	16
2.8. Diagramas de Ellingham e HSC Chemistry .....	17
3. OBJETIVOS .....	18
3.1. Objetivo Geral .....	18
3.2. Objetivos Específicos .....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
4.1. Caracterização da Amostra .....	19
4.2. Ensaio de <i>Baking</i> Ácido (Plackett-Burman) .....	19
4.3. Ensaio de Otimização do <i>Baking</i> Ácido (Cubo-Estrela) .....	20
5. RESULTADOS .....	22
5.1. Caracterização da Amostra .....	22
5.2. Ensaio de <i>Baking</i> Ácido (Plackett-Burman) .....	22
5.3. Ensaio de Otimização do <i>Baking</i> Ácido (Cubo-Estrela) .....	27
5.4. Análise termodinâmica para o <i>baking</i> ácido .....	29
6. CONCLUSÃO .....	32
7. BIBLIOGRAFIA .....	35
8. ANEXO I .....	39



# 1. INTRODUÇÃO

Os Elementos de Terras Raras (ETRs ou TRs, apenas) compõem um grupo de dezessete elementos na tabela periódica, que engloba os quinze elementos da série dos Lantanídeos, incluindo, além destes, o Escândio (Sc) e Ítrio (Y). Esses ETRs são majoritariamente classificados segundo seus respectivos raios atômicos, constituindo o subgrupo de Terras Raras leves a série iniciada no Lantânio (La) e finalizando no Samário (Sm) e o subgrupo das Terras Raras pesadas composto pela série de elementos iniciada no Európio (Eu) e finalizada no Lutécio (Lu). Esses metais compõem um grande grupo, os ETRs, pois em geral apresentam características físico-químicas semelhantes e derivam de uma mesma fonte mineral (KUMARI & *et al.*, 2015).

As propriedades das TRs permitem que estes elementos desempenhem uma função crucial desde as indústrias até as ciências dos materiais, incluindo automóveis híbridos e elétricos, ligas metálicas, aplicações militares e na fabricação de ímãs de alta intensidade e montagens elétricas (KUMARI & *et al.*, 2015). Ademais, os materiais constituídos de TRs são encontrados nas indústrias eletrônica e siderúrgica, em baterias, lâmpadas fluorescentes, *laser* para aplicações cirúrgicas e até em tecnologias nucleares (GUPTA & KRISHNAMURTHY, N., 2005.); (ALONSO, *et al.*, 2012).

Segundo a pesquisa do Serviço Geológico dos Estados Unidos realizada em 2015, estimou-se que as reservas globais de elementos de terras-raras eram de aproximadamente 130 milhões de toneladas em 2014. E, devido às diversas aplicabilidades desses elementos, existe uma crescente demanda para estes metais. Apesar disso, o suprimento desses elementos não é suficiente para suas demandas, o que afeta o mercado global de terras-raras (KUMARI & *et al.*, 2015). Mesmo que um esforço seja feito em todo o mundo para reciclar ETRs de resíduos de equipamentos eletrônicos, como ímãs ou resíduos de lâmpadas fluorescentes, as TRs ainda são recuperadas principalmente de minerais naturais como a monazita. Como resultado disto, o mundo necessita de uma fonte sustentável de ETRs para suprir as demandas do mercado (BINNEMANS, *et al.*, 2013); (TAN, LI, & ZENG, 2014); (YANG, ZHANG, & FANG, 2014) (KUMARI & *et al.*, 2015).

Dentro desta perspectiva, alguns ETRs são mais críticos para aplicações industriais e seu suprimento pode ser ameaçado nas próximas décadas. Em particular, Nd, Eu, Tb, Dy e Y deverão se tornar metais altamente estratégicos no futuro (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2011); (A., SCOTT, ERSKINE, ALI, & BALLANTYNE, 2014).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a abundância de terras-raras na crosta terrestre demonstra que os lantanídeos com menores números atômicos são mais abundantes que os lantanídeos com maiores números atômicos. Esses ETRs não são encontrados como elementos metálicos na natureza, contudo é possível encontrá-los em uma vasta gama de minerais de carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos como cátions trivalentes. Esses minerais são encontrados em diversas partes do globo terrestre, com grandes depósitos concentrados em alguns países como Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia e Rússia. São conhecidos por volta de 250 minerais que contêm terras raras, contudo apenas três são considerados os principais minerais nos quais a extração de ETRs é viável: monazita, objetivo deste estudo, bastnasita e xenotima (KUMARI & *et al.*, 2015).

A monazita é constituída por uma matriz fosfática de ETRs, cuja composição possui também Tório, em baixas concentrações (GUPTA & KRISHNAMURTHY, N., 2005.); (LAPIDUS & DOYLE, 2015), assim como pequenas quantidades de urânio, o qual possui vasta aplicação em indústrias nucleares (PANDA & *et al.*, 2014); (LAPIDUS & DOYLE, 2015). Devido à composição fosfática, a monazita apresenta uma certa estabilidade térmica e química (PANDA & *et al.*, 2014), sendo assim, necessita de condições mais agressivas para que seja possível realizar um ataque com ácidos e/ou bases. Por esta razão, para o processamento deste mineral utiliza-se diferentes técnicas hidrometalúrgicas, como o *baking* ácido e a digestão alcalina. (GUPTA & KRISHNAMURTHY, N., 2005.)

Geralmente, o processo de extração de ETRs é dividido em três etapas: 1) mineração, britagem e pulverização; 2) processos de beneficiamento mineral como flotação e técnica de separação magnética e gravitacional para geração de concentrados de ETRs; 3) técnicas hidrometalúrgicas para extração de compostos de TRs que se dividem em mais três etapas: a) digestão de concentrado de terras raras;

b) lixiviação, neutralização e precipitação; c) técnicas de separação e purificação incluindo extração por solvente (SADRI, NAZARI, & GHAREMAN, 2017).

Tratando das técnicas hidrometalúrgicas dos compostos de TRs, convencionalmente esses processos se dividem em dois grandes grupos: 1) decomposição ácida de minerais e dissolução de ETRs em meio ácido (em geral,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ) como por exemplo: *baking* ácido e lixiviação ácida; 2) decomposição alcalina de minerais para produzir hidróxidos concentrados de ETRs que serão dissolvidos posteriormente em meio ácido como por exemplo: *baking* alcalino e lixiviação alcalina (BELTRAMI & *et al*, 2015).

O presente trabalho desenvolveu-se baseado no processamento de um concentrado monazítico disseminado em conjunto com fases minerais de ferro, que em geral são tidas como contaminantes em processos minerais, como por exemplo hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] e goethita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ].

Quando possível, as etapas prévias de beneficiamento mineral por processamentos físicos, como a flotação, permitem a separação das fases minerais contendo ferro, sendo o produto desta operação um concentrado de TRs que segue para o processamento hidrometalúrgico. Todavia, a exemplo das amostras utilizadas neste trabalho, devido à complexidade mineralógica, estas etapas não são suficientes para separar os minerais de terras raras das fases minerais que contém ferro (DE SOUSA FILHO & SERRA, 2014).

Nesse sentido, o controle das variáveis de processamento hidrometalúrgico pode auxiliar em uma recuperação seletiva das terras raras frente ao ferro. Com isso, neste estudo procurou-se determinar qual a influência das variáveis no aumento da concentração dos íons  $\text{Fe}^{+3}$  nos licores originados da extração de terras raras, a partir da monazita, pelo processo de *baking* ácido. Por fim, é apresentada uma discussão das potenciais alternativas para contribuição para uma extração seletiva das TRs frente ao ferro dentro da rota proposta.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão apresentados e abordados definições e conceitos necessários sobre a extração de terras raras, importantes para um bom entendimento do processo.

### **2.1. Características e Aplicações de Terras Raras**

A semelhança dos minerais de terras raras, sob a forma de óxidos, com materiais conhecidos como “terras” originou a designação adotada primordialmente para os óxidos metálicos (MARTINS & ISOLANI, 2005.); (DE SOUSA FILHO & SERRA, 2014). De início, a falsa impressão da raridade desses minerais se devia a uma aparente escassez de reservas mundiais desses elementos, apesar da abundância de alguns deles superar a de elementos como a prata (MARTINS & ISOLANI, 2005.).

Os elementos de terras raras possuem uma química similar entre si o que faz com que seja difícil separá-los. Isso se deve ao fenômeno conhecido como contração lantanídea, que faz com que o tamanho do átomo diminua de forma contínua e suave com o aumento do número atômico (ABRÃO, 1994).

Quando em solução aquosa, geralmente os elementos terras raras se apresentam em seu estado trivalente e formam sais com uma vasta diversidade de ânions (GUPTA & KRISHNAMURTHY, N., 2005.). O cério é o único dentre os elementos terras raras capaz de formar uma espécie tetravalente suficientemente estável para existir em soluções aquosas; em compostos sólidos, afora o cério, os elementos praseodímio e térbio também podem assumir estados tetravalentes. Por outro lado, európio, itérbio e samário podem assumir um estado divalente em compostos sólidos e em solução aquosa (ABRÃO, 1994).

As inúmeras aplicações das terras raras são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas.

Todavia, estas aplicações começaram a ser estudadas somente após um século da descoberta das primeiras terras raras (Y e Ce), em aproximadamente 1800, tendo sua história inicial com o desenvolvimento de um dispositivo que visava melhorar a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Com a fabricação das camisas de lampiões a gás surgiu uma nova indústria química de recuperação do tório da monazita e com a recuperação do tório originou-se um subproduto de material de



terras raras: o “*mischmetal*”, com composição típica La ~ 25%, Ce ~ 50%, Pr ~ 6%, Nd ~ 15%, Fe ~ 3 e 1% de impurezas como Si e Pb.

Com o “*mischmetal*”, aumentaram as aplicações das terras raras na indústria e até início do século XX, quando a utilização das terras raras era quase que somente como matéria-prima para a produção de “*mischmetal*”, sendo uma das maiores aplicações a do “*mischmetal*” em metalurgia, para melhoria das propriedades mecânicas de ligas metálicas. Ligas deste tipo são utilizadas na indústria aeronáutica e na produção de aço. Os ETRs também são encontrados na fabricação de baterias recarregáveis e em sínteses orgânicas, por exemplo. Ademais, podemos encontrar estes ETRs em catalisadores automotivos e para o refino de petróleo, na indústria do vidro, em ímãs permanentes, materiais luminescentes e laser, além de aplicações biológicas. (MARTINS & ISOLANI, 2005.). Neodímio, gadolínio, disprósio e térbio são utilizados na fabricação de ímãs permanentes (ímãs NdFeB) para os geradores de turbinas eólicas (HUMPHRIES, 2013).

De maneira resumida, as Tabelas 1 e 2 exemplificam algumas possíveis aplicações dos elementos de terras raras leves e pesadas, respectivamente.

**Tabela 1.** Elementos de Terras Raras Leves (La-Eu): Principais aplicações. Adaptado de U.S. Geological Survey, Circular 930-N apud Humphries, 2013.

Terras Raras Leves (mais abundantes)	Principais aplicações	Terras Raras Leves (mais abundantes)	Principais aplicações
<b>Lantânio</b>	Motores híbridos e ligas metálicas	<b>Neodímio</b>	Catalisadores automobilísticos, refino de petróleo, discos rígidos (laptops), fones de ouvido, motores híbridos
<b>Cério</b>	Catalisadores automobilísticos, refino de petróleo e ligas metálicas	<b>Samário</b>	Ímãs
<b>Praseodímio</b>	Ímãs	<b>Európio</b>	Cor vermelha em telas de computadores e televisões

**Tabela 2.** Elementos de Terras Raras Pesadas (Gd-Lu): Principais aplicações. Adaptado de U.S. Geological Survey, Circular 930-N apud Humphries, 2013.

Terras Raras Pesadas (menos abundantes)	Principais aplicações	Terras Raras Pesadas (menos abundantes)	Principais aplicações	Terras Raras Pesadas (menos abundantes)	Principais aplicações
<b>Térbio</b>	Fósforos e ímãs permanentes	<b>Ítrio</b>	Cor vermelha, lâmpadas fluorescentes, e ligas metálicas	<b>Lutécio</b>	Catalisadores para o refino de petróleo
<b>Disprósio</b>	Ímãs permanentes e motores híbridos	<b>Hólmio</b>	Coloração de vidros e laser	<b>Itérbio</b>	Lasers e ligas metálicas
<b>Érbio</b>	Fósforo	<b>Túlio</b>	Unidades médicas de raios-x	<b>Gadolínio</b>	Ímãs

## 2.2. Terras Raras no Mundo

Terras raras são relativamente abundantes na crosta terrestre, mas as concentrações mineráveis não se encontram tão disponíveis quanto a maioria dos outros minérios. Na América do Norte, recursos medidos e indicados de terras raras foram estimados para incluir 2,7 milhões de toneladas nos Estados Unidos e mais de 15 milhões de toneladas no Canadá.

Além de possuir a maior reserva mineral, aproximadamente 37% do montante mundial, a China também detém a maior produção mineral de terras raras, sendo 120 mil toneladas em 2018 com um aumento de 10% em 2019 subindo para 132 mil toneladas, conforme mostra a Tabela 3.

**Tabela 3.** Produção e Reservas Mundiais de Terras Raras. Adaptado de U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Janeiro de 2020.

	Produção Mineral (tons)		Reservas (tons)
	<u>2018</u>	<u>2019</u>	
<b>África do Sul</b>	-	-	790.000
<b>Austrália</b>	21.000	21.000	3.300.000
<b>Brasil</b>	1.100	1.000	22.000.000
<b>Burma (Mianmar)</b>	19.000	22.000	NA <sup>1</sup>

<b>Burundi</b>	630	600	NA
<b>Canadá</b>	-	-	830.000
<b>China</b>	120.000	132.000	44.000.000
<b>Estados Unidos</b>	18.000	26.000	1.400.000
<b>Groelândia</b>	-	-	1.500.000
<b>Índia</b>	2.900	3.000	6.900.000
<b>Madagascar</b>	2.000	2.000	NA
<b>Rússia</b>	2.700	2.700	12.000.000
<b>Tanzânia</b>	-	-	890.000
<b>Tailândia</b>	1.000	1.800	NA
<b>Vietnã</b>	920	900	22.000.000
<b>Outros Países</b>	60	-	310.000
<b>Total Mundial (aproximado)</b>	190.000	210.000	120.000.000

<sup>1</sup>NA corresponde à ausência de dados disponíveis.

Historicamente, muitos países ao redor do mundo, incluindo o Brasil, já lideraram a produção mundial de terras raras. Por mais de 20 anos, os Estados Unidos sediaram a maior mina de terras raras no mundo – Mountain Pass, na Califórnia. Contudo, a partir da década de 90, a China despontou-se como líder hegemônico na produção mundial (SENADO FEDERAL, 2013)

Apesar da China não possuir grande relevância no mercado de terras raras antes dos anos 1990, restringindo-se à exportação de concentrados de baixos valores durante este período, o país se tornou líder na produção e exportação destes elementos no ano 2000 (MANCHERI, 2015). Há 50 anos, a China pesquisa e desenvolve o setor de terras-raras e, além da mineração, investiu fortemente na cadeia produtiva. Há sinais de que o domínio chinês do mercado de terras-raras foi fruto de um planejamento de longo prazo. (SENADO FEDERAL, 2013).

A condição de liderança da China foi resultado de uma combinação de abundância de reservas, facilidade de exploração, mão de obra barata, apoio governamental e fraca regulamentação ambiental, permitindo uma produção de baixo custo se comparada ao restante do mundo.

Apesar de possuir um rápido crescimento durante o início do século XXI, as demandas mundiais e internas por óxidos de terras raras superaram a produção chinesa. Somando a isso, as minerações ilegais e problemas relacionados à

preservação ambiental, pressionaram a China a instituir ações políticas assertivas, subsidiadas pelo governo chinês, cujo propósito era manter o controle da indústria e se precaver da exploração excessiva.

Das ações, a criação de cotas de exportação, limitando o acesso de companhias estrangeiras às terras raras, foi o que mais gerou tensões internacionais. Isso resultou em um aumento expressivo nos preços, incentivando a retomada de exploração local por parte dos outros países produtores de terras raras e recuperação destes elementos a partir de certos materiais (resíduo tecnológico), objetivando reduzir a dependência do suprimento chinês (SEAMAN, 2010).

### **2.3. Terras Raras no Brasil**

Comumente encontra-se na literatura o Brasil como um país cuja ocorrência e pesquisa em terras raras estão em posições de destaque, contudo, no momento, o país encontra-se abaixo do seu real potencial muito por conta de falta de políticas estratégicas de gestão (DE SOUSA FILHO & SERRA, 2014).

Iniciada em 1885, a exploração no Brasil se deu através da retirada das terras raras de areais monazíticas das praias de Prado, localizadas no estado da Bahia. Inicialmente, essa retirada era feita de maneira gratuita e essas areias carregadas em navios destinados aos EUA e Europa (DE SOUSA FILHO & SERRA, 2014).

Até 1914 o Brasil figurava como líder mundial no fornecimento de monazita, tendo seu posto perdido para a Índia. Ainda assim, apesar de ter perdido o posto de liderança, antes da ascensão da produção de TR em Mountains Pass, nos EUA, até meados da década de 1960, o Brasil continuou sendo um dos principais fornecedores tanto de monazita quanto de terras raras purificadas (DE SOUSA FILHO & SERRA, 2014).

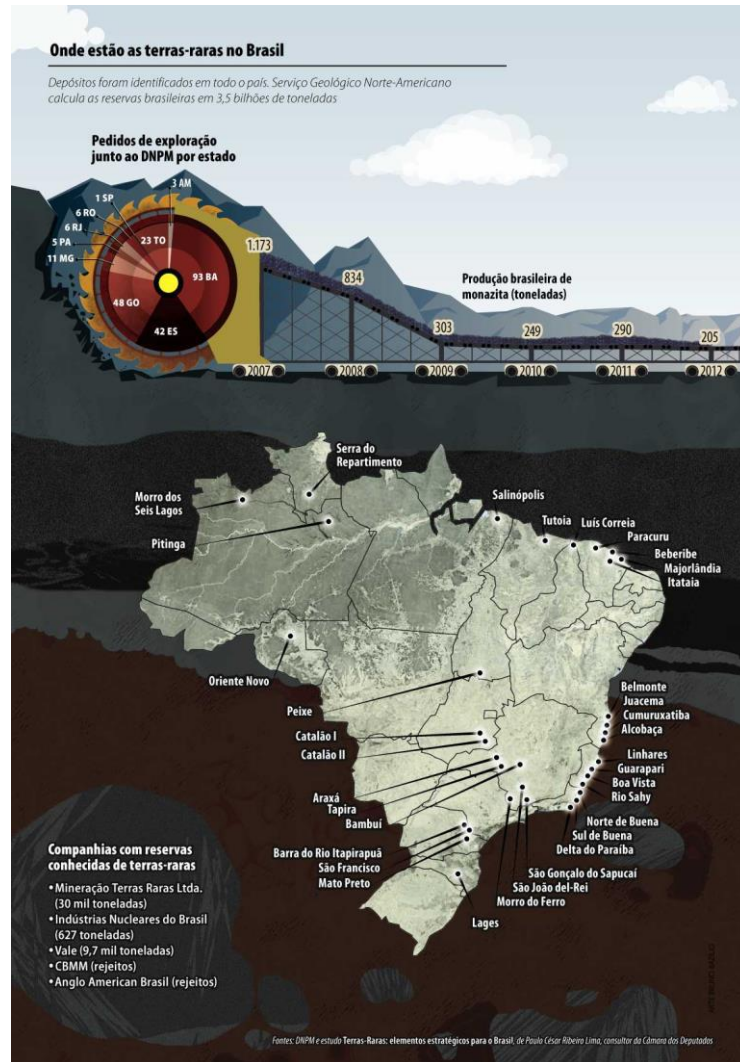
Essa produção começou com a USAM – Usina Santo Amaro, pertencente à ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas S/A, a qual foi posteriormente estatizada. A produção de terras raras pela, agora renomeada como NUCLEMON (Nuclebrás Monazita) e posteriormente como INB (Indústrias Nucleares Brasileiras), foi descontinuada em 2002, acarretando perdas de recursos humanos e tecnológicos e a competitividade no setor para o Brasil (DE SOUSA FILHO & SERRA, 2014).

Em 2011, com o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM), o Governo Federal atribuiu o caráter de minerais estratégicos às terras raras devido ao aumento na utilização em novas tecnologias. Todavia, para chegar ao patamar previsto, demandará muito esforço, visto que atualmente o Brasil não lavra minérios nem produz compostos de terras raras. O pouco utilizado destes minérios provém de importações (SENADO FEDERAL, 2013)

Apesar do quadro atual, o país apresenta boas perspectivas para extração de terras raras devido à variedade de depósitos minerais. Ademais, diante do aumento dos preços do produto chinês, criou-se uma demanda exterior para a produção e exportação destes minérios, tendo como principais mercados consumidores a França, Alemanha e Japão (SENADO FEDERAL, 2013).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o país possui cerca de 40 mil toneladas em reservas medidas, conforme dados de 2011, o que representa cerca de 0,3% do total mundial. Essas reservas encontram-se na região Sudeste, tendo destaques os estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro. Ao somar a este valor o montante contido em jazidas de menores teores e também as que necessitam de tecnologias de extração mais específicas, como as de Catalão em Goiás, o valor pode atingir 5 milhões de toneladas (SERRA, 2011). Vale ressaltar que o Serviço Geológico Norte Americano estima as reservas brasileiras em 3,5 bilhões de toneladas, muitas ainda não exploradas.

Um estudo conduzido pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) em 1994, identificou 35 pontos de ocorrência de terras raras espalhados pelo país, em estados como Minas Gerais, Goiás e Amazônia, conforme mostra a Figura 1 (LOUREIRO, 1994). A partir da Figura 1, observa-se também que a produção brasileira de monazita vem decaindo ao longo dos anos.



**Figura 1.** Onde estão as terras-raras no Brasil. (SENADO FEDERAL, 2013)

As terras raras são utilizadas no Brasil na formulação de catalisadores para o processamento do petróleo, em particular, Ce e La. Os elementos Nd, Tb, Dy são empregados em supermagnetos e Eu, Tb, e Y na iluminação e displays (SERRA, 2011)

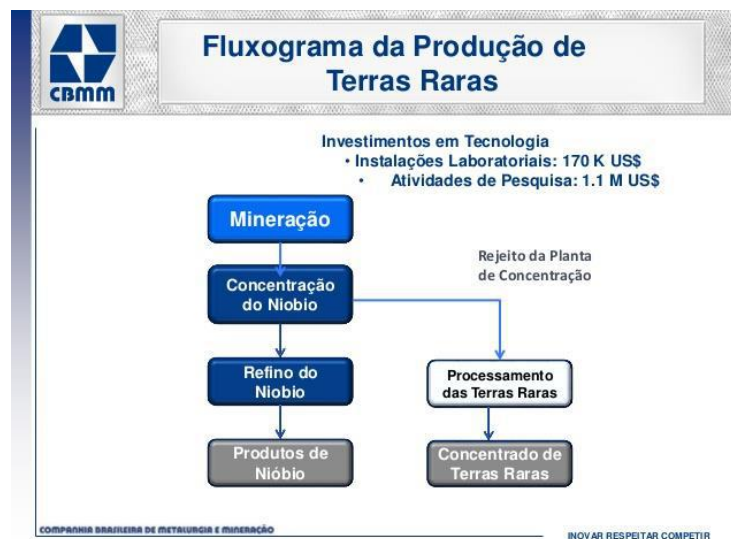
Desta maneira, o Brasil possui potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias de extração e geração de produtos de terras raras com alto valor agregado, podendo manter-se independente da importação de produtos da China, EUA e Japão e recolocando-se como um grande fornecedor destes materiais no mercado mundial.

## 2.4. Amostra de Trabalho

O concentrado monazítico, objeto de estudo deste trabalho, foi cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

A empresa foca majoritariamente na produção de nióbio, voltada para a venda de produtos industrializados de maior valor agregado, sendo responsável pelo fornecimento de 80% destes produtos, produzindo cerca de 70 mil toneladas da liga ferronióbio (CBMM, 2021).

Apesar da empresa ser focada na produção de nióbio, outras alternativas também são estudadas. A exemplo disto, em 2016, a CBMM investiu cerca de 50 milhões de reais em uma planta piloto capaz de produzir de 1 a 3 mil toneladas por ano de terras raras a partir de um beneficiamento e processamento de concentrados de TRs provenientes de rejeitos de produção de nióbio (REVISTA BRASIL MINERAL, 2017). A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado da produção de terras raras a partir do rejeito de uma planta de concentração de Nióbio



**Figura 2.** Fluxograma de Produção de Terras Raras a partir do rejeito da planta de concentração de Nióbio. (SOUSA, GUIMARÃES, & BOTELHO, 2013)

O processamento das terras raras proposto pela CBMM não demanda movimentação de terra, tampouco abertura de minas, uma vez que as TRs se encontram no rejeito de extração do minério de nióbio explorado pela CBMM. Sendo assim, logo após o processo de extração e separação do nióbio, se inicia o processo de separação das terras raras, e somente após estes dois processamentos é que o

rejeito é definitivamente disposto nas barragens. Observa-se então, que tanto as terras raras quanto o nióbio se encontram na concentração de 4% (m/m) na composição química do mineral (REVISTA BRASIL MINERAL, 2017)

Sendo assim, este processamento apresenta-se singular, uma vez que propõe a obtenção de terras raras como subprodutos da produção de nióbio, reduzindo o custo total de produção (REVISTA MINNING.COM, 2016).

## **2.5. *Baking* ácido (Rota com ácido sulfúrico)**

O processo de *baking* ácido é um método de tratamento de concentrados de terras-raras, em particular minérios de monazita e xenotima, geralmente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Neste processo, em geral utiliza-se ácido altamente concentrado em contato com o minério a elevadas temperaturas em forno mufla. Em sua grande maioria, a metodologia do processo de *baking* ácido está bastante consolidada, não apresentando grandes variações. As divergências nos resultados são geralmente atribuídas às particularidades de cada uma das amostras minerais, as quais podem apresentar variações dependendo da região, e às variáveis do processo em si (tempo de abertura, agitação, temperatura, etc.) aplicadas para cada reserva, podendo também ter variações de condições de abertura química uma única reserva através das modificações de composições de entrada.

Estudos recentes demonstraram que a temperatura, no processo de *baking* da monazita com ácido sulfúrico, desempenha um papel primordial, influenciando diretamente na etapa de lixiviação deste processo. Foi observado que diferentes efeitos eram causados dependendo da faixa de temperatura empregada nos experimentos (DEMOL, HO, & SENANAYAKE, 2018).

Foi notado que a reação de sulfatação finalizava-se à temperatura de 250°C em um *baking* de aproximadamente 2h, tendo como resultado ao término da lixiviação aquosa uma solubilização de 90% da amostra (DEMOL, HO, & SENANAYAKE, 2018).

Após o *baking* a 300°C, observou-se a precipitação de pirofosfato de tório durante a etapa de lixiviação, reduzindo a extração de tório e fosfato, mas, em contrapartida, a extração de terras raras foi quase total (DEMOL, HO, & SENANAYAKE, 2018).

Em temperaturas na faixa de 400-500°C, a extração de terras raras e tório foi reduzida devido à formação de polifosfatos destes elementos. A formação de



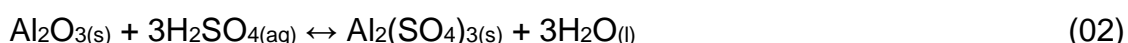
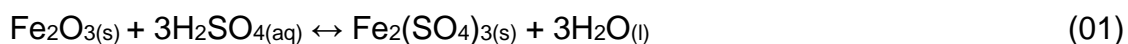
polifosfatos possivelmente relaciona-se com a reação de desidratação do ácido ortofosfórico produzido no início da reação entre a monazita e o ácido sulfúrico (DEMOL, HO, & SENANAYAKE, 2018).

Por fim, em temperaturas mais elevadas, entre 650 e 800°C observou-se a reformação parcial da monazita, o que reduziu para 55% a extração das terras raras. A explicação dada para esta reformação foi a reação entre os sulfatos de terras raras e os polifosfatos de tório e terras raras (DEMOL, HO, & SENANAYAKE, 2018).

No presente trabalho, foi empregada a metodologia e as propostas de reação para o *baking* sulfúrico descritas na patente de Berni e colaboradores (Patente Nº WO 2013/163711 A1, 2013) financiada pela empresa VALE S.A.

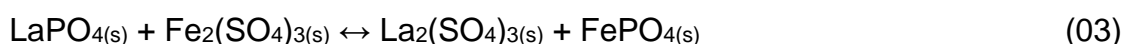
### 2.5.1. Proposta Reacional de Berni e Colaboradores

Posteriormente a uma etapa de beneficiamento do concentrado mineral, este é submetido a uma solução concentrada (90-98% m/m) de ácido sulfúrico, em quantidade estequiométrica à quantidade de terras-raras contidas no concentrado. Considerando os equilíbrios termodinâmicos físico-químicos, o ácido sulfúrico ataca primordialmente os principais elementos contidos no material, os quais são o ferro e o alumínio, conforme as reações (01) e (02):



Uma mistura contendo solução concentrada de ácido sulfúrico e o concentrado mineral é levada ao forno mufla em elevadas temperaturas, na faixa de 620°C a 750°C, durante intervalos de tempo compreendidos entre 2h a 4h.

Mediante as condições supracitadas, os sulfatos de ferro e alumínio são convertidos a fosfatos, formando ao final deste tratamento, os sulfatos de terras raras. As equações abaixo (03) e (04) descrevem um exemplo reacional para o fosfato de lantânio, sendo esta aplicável para qualquer outro composto de terras raras.



Apesar dos dados demonstrarem, sob o aspecto termodinâmico, a reação ser favorável a baixas temperaturas, outros experimentos conduzidos pelo mesmo autor,

evidenciam que a temperatura influencia na cinética reacional, desempenhando um papel crucial no processo.

O processo de *baking* produz sulfatos de terras raras solúveis em água, principalmente a frio e as impurezas encontradas no processo são formadas por fosfatos insolúveis. Ao fim do *baking*, a massa reacional, que em geral contém Th, U, sulfatos de lantanídeos, minerais não reagidos e outras impurezas, pode ser resfriada para evitar a perda de terras raras durante o processo de lixiviação, uma vez que a solubilidade dos sulfatos de terras raras decai com o aumento da temperatura (ABRÃO, 1994); (Patente N° WO 2013/163711 AI, 2013). Sendo assim, a temperatura de lixiviação deve ser mantida abaixo de 50°C e preferencialmente a 25°C.

Após separação das fases sólido-líquido, a solução contendo as terras raras pode ser tratada através de diversos processos, como a precipitação sob forma de hidróxidos seguida pela lixiviação com  $\text{HCl}_{(aq)}$  e a extração por solventes.

Esse método propicia um processo seletivo e indireto para minerais contendo terras raras, produzindo uma solução purificada e cujo tratamento é relativamente fácil para obtenção de produtos finais contendo terras raras.

## **2.6. Técnicas de separação de Terras Raras**

Atualmente diversas técnicas estão disponíveis para a separação de elementos de terras raras contidos em solução aquosa após a lixiviação do produto obtido após o ataque ácido dos minerais. Estas técnicas ainda são largamente empregadas com este fim. Como exemplos destas, podemos citar a oxidação e precipitação seletiva, a redução seletiva, a cristalização fracionada, separação por resinas de troca iônica e a extração por solvente.

A precipitação fracionado das terras raras sob a forma de sulfatos duplos de terras raras e sódio ( $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) é uma técnica bem difundida e utilizada para purificar licores através da adição de sulfato de sódio (GUPTA & KRISHNAMURTHY, N., 2005.); (ABREU & MORAIS, 2010).

Nesta técnica, os precipitados obtidos se subdividem em três grandes grupos, sendo estes: Grupo do Cério (Ce, La, Pr, Nd, Sm), Grupo do Ítrio (Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e Grupo do Térbio (Tb, Eu, Gd). O grupo do Ítrio é tido como solúvel, ao passo que o grupo do Cério se apresenta como insolúvel. Já o grupo do Térbio se divide entre os precipitados insolúveis e o filtrado do grupo do Ítrio (ABRÃO, 1994).

A oxidação e precipitação seletiva se baseia em uma propriedade na qual o íon cério (III) é oxidado ao estado de tetravalência na presença de fortes agente oxidantes. Inicialmente remove-se o cério a fim de facilitar a separação das outras terras raras leves através de outras técnicas de separação (GOMES, 2014). A oxidação e precipitação seletiva do cério utilizando como reagentes  $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  se mostrou vantajosa na seletividade deste elemento em relação aos outros constituintes (MORAIS, BENEDETTO, & CIMINELLI, 2003).

Outra técnica empregada para a separação do Samário, Európio e Itérbio, é a redução seletiva. Neste método, os elementos são reduzidos seletivamente aos seus estados divalentes, atingindo rendimentos altos, cerca de 91% com pureza em torno de 97%, na separação do európio presente num concentrado de terras raras médias de uma areia de monazita do Egito (RABIE & *et al.*, 2007).

Valendo-se de uma mudança de temperatura ou evaporação da solução saturada, na técnica de cristalização fracionada, uma parte do sal em solução é precipitada. Em geral utilizam-se nitratos duplos de amônio e lantanídeos e nitratos de magnésio e lantanídeos como reagentes (GUPTA & KRISHNAMURTHY, N., 2005.).

Já as resinas de troca iônica atuam na separação dos elementos de terras raras que percolam o leito de uma coluna preenchida com uma resina trocadora de cátions sob a forma  $\text{NH}_4^+$ . Inicialmente, os íons de lantanídeos são retidos pela resina substituindo os íons de amônio e em seguida ocorre a lavagem da resina com água deionizada a fim de remover íons amônio remanescente e intersticiais. Os lantanídeos são então eluídos da resina por uma solução de sal de amônio do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (QUEIROZ, MUCCILLO, & PAULO, 2001).

Por fim, umas das técnicas mais conhecidas para a separação de terras raras é a extração por solventes, uma operação de separação que se caracteriza pelo tratamento de uma fase aquosa, contendo os elementos de terras raras, com um determinado solvente orgânico determinado capaz de extrair as espécies de interesse de maneira seletiva (NASCIMENTO & *et al.*, 2014). Nesta operação são formados os chamados “organocomplexos” dos metais extraídos e contidos na fase orgânica, permitindo sua separação do sistema (NASCIMENTO & *et al.*, 2014) .

A fase orgânica, após a extração e separada da fase aquosa, passa por uma solução de lavagem, cujo objetivo é remover impurezas possivelmente extraídas em

conjunto com os elementos de terras raras (VERA, 2015). Em seguida, o processo segue para uma etapa de re-extração, na qual o solvente orgânico lavado é posto em contato novamente com uma solução aquosa, a fim de retornar os elementos de terras raras para esta fase (VERA, 2015). Combinando as duas etapas de extração e re-extração o fracionamento e a purificação das soluções obtidas nesta operação são alcançados (NASCIMENTO & *et al.*, 2014).

## **2.7. Planejamento Estatístico Experimental**

Um planejamento de experimentos é definido como uma coleção de ferramentas utilizadas para estudar o comportamento de um experimento através da determinação dos efeitos das variáveis experimentais naquele sistema (MÄKELÄ, 2017).

O planejamento experimental mais simples de se aplicar a um experimento é o planejamento fatorial. Esse método é utilizado quando há diversos fatores (variáveis) a serem analisados. Além disso, este permite a investigação simultânea da influência dos fatores isolados, e suas interações, sobre a resposta, tornando a técnica altamente recomendada para minimização de ensaios e a otimização experimental (PEIXOTO, 2012).

Quando todas as combinações possíveis de níveis dos fatores são testadas o planejamento é denominado completo. O planejamento fatorial completo é limitado pelo número de experimentos a ser realizados conforme se aumenta o número de fatores investigados.

Quando o número de fatores é grande e se deseja informações sobre algumas interações, os planejamentos fatoriais fracionários são os mais indicados. Esse planejamento permite obter informações dos efeitos mais importantes e, na maioria das vezes, as mesmas conclusões que um planejamento fatorial completo, realizando um menor número de experimentos (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Dentre os planejamentos fatoriais fracionários conhecido, existe o proposto por Plackett e Burman (PLACKETT & BURMAN, 1946) o qual dispõe de matrizes para qualquer  $n$  múltiplo de 4 fatores. As colunas deste planejamento são todas ortogonais, sendo assim simétricas e permitindo a determinação individual dos efeitos principais de cada um dos fatores, admitindo como desprezíveis os efeitos de interação.

O método proposto por Plackett e Burman visa determinar com um pequeno número de ensaios a influência de vários fatores, objetivando evitar o uso de um extenso esquema fatorial mais completo, porém que resulta em um maior custo e em um número maior de experimentos (TERRAZAS, 2012).

Os planejamentos fatoriais possuem boa aplicabilidade quando se objetiva otimizar diversas variáveis de processo em conjunto, contudo para apenas uma variável resposta por vez. Quando um processo estudado requer que seus parâmetros operacionais sejam estudados levando-se em consideração mais de um objetivo final é necessário a utilização de outras metodologias de otimização.

Outro modelo de planejamento de experimentos é conhecido como planejamento do tipo cubo-estrela (Experimento Composto Central). Os planejamentos compostos de pontos centrais são planejamentos fatoriais de 1ª ordem aumentados por pontos adicionais, para permitir a estimativa dos coeficientes de uma superfície de 2ª ordem, e são uma alternativa aos planejamentos fatoriais  $3^k$ . No presente trabalho este tipo de modelamento e planejamento de experimentos foi utilizado 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 as mesmas. Os efeitos dessas variáveis estão diretamente relacionados às constantes dos modelos matemáticos determinados (FARIA, 2018).

## **2.8. Diagramas de Ellingham e HSC Chemistry**

Os diagramas  $\Delta G^\circ \times T$  apresentados por Ellingham (1944), Jeffes (2001) e Simoni e Chagas (2007), são caracterizados por serem representações gráficas da energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) de determinados compostos versus a temperatura.

Conforme apresentado por Ellingham (1944), utilizando como base a formação de óxidos e sulfetos a partir de metais, os diagramas exibiram um comportamento próximo ao linear. Sendo assim a função  $\Delta G^\circ$  pode ser aproximada conforme a Equação (05):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (05)$$

Onde,  $\Delta H^\circ$  corresponde ao coeficiente linear e  $\Delta S^\circ$  ao coeficiente angular.

Para auxiliar nos cálculos de  $\Delta G^\circ$  efetuados na referência utilizada como base para este trabalho utilizou-se o software HSC Chemistry (ALVES, 2019).

O software de reação química e equilíbrio da Metso Outotec, HSC Chemistry, é um software que possui um versátil módulo de simulação de fluxogramas. Ademais, o HSC é projetado para vários tipos de reações químicas e cálculos de equilíbrio, bem como simulação de processos.

O nome do programa é baseado no recurso no qual os módulos de cálculo utilizam banco de dados termoquímicos contendo dados de entalpia (H), entropia (S) e capacidade térmica (Cp), para mais de 29.000 compostos químicos e elementos. Este banco de dados é equivalente a mais de vinte livros de dados compilados. Além disso, o software permite a atualização de dados e salvar qualquer espécie desejada no seu banco de dados para utilização nos diversos módulos de cálculos de parâmetros termodinâmicos e pode definir no gráfico, as espécies termodinâmicas mais estáveis, de acordo com as espécies ligantes adotadas (OUTOTEC, 2021).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Este trabalho visou avaliar as condições de *baking*/lixiviação de TR, com solução de ácido sulfúrico, de uma amostra de monazita, a fim de garantir uma recuperação mais seletiva das TRs para minimizar a extração de ferro, cujo elemento é considerado um contaminante.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Realizar e utilizar estudos termodinâmicos da rota selecionada a fim de esclarecer o comportamento das reações envolvidas;
- Avaliar a seletividade da rota proposta quanto à extração de Tório (Th) presente na mesma fase mineral das terras raras.
- Propor ensaios adicionais, outras rotas e novas condições operacionais a fim de contribuir para futuras etapas de otimização e seleção de novas rotas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Caracterização da Amostra

A amostra original da região de Araxá-MG foi previamente caracterizada por Difração de raios x (espectrômetro Bruker- AXS D4, Co K $\alpha$  40 KV, 40 mA), por Neumann (2016), na qual foram identificadas as seguintes fases minerais contendo ferro: goethita, hematita e magnetita. Ainda segundo o autor, a monazita, principal carreadora dos elementos de terras raras na amostra se encontrava finamente intercrescida com outros minerais da paragênese.

A amostra utilizada nos experimentos passou previamente por um processo de concentração mineral conhecido como flotação, realizado por Silva e Mاتيolo (2016).

Neste trabalho, foi feita a caracterização do concentrado por fluorescência de raios x (FRX) (espectrômetro Axios Max, Panalytical) e os teores de enxofre foram determinados por analisador LECO-SC 362 (FARIA, 2017).

### 4.2. Ensaios de *Baking* Ácido (Plackett-Burman)

Após a caracterização do concentrado monazítico, experimentos foram realizados para avaliar a influência das variáveis do processo de *baking* ácido (sulfúrico) na recuperação das TRs e possível seletividade frente ao Ferro.

Sendo assim, os experimentos foram desenvolvidos e planejados seguindo um planejamento estatístico do tipo fatorial incompleto de dois níveis (Plackett-Burman) seguido de uma otimização utilizando um planejamento do tipo cubo-estrela. Com o intuito de avaliar e analisar a importância de cada uma das variáveis, foram consideradas como variáveis de resposta o teor de extração de terras raras na monazita e o teor de extração de ferro (o contaminante a ser controlado ao longo da extração). Por intermédio do Software *Statistica 12*<sup>®</sup>, *Statsoft*, os dados obtidos ao final dos experimentos foram tratados.

Os ensaios preliminares da rota ácida foram realizados utilizando um planejamento de experimentos do tipo Plackett-Burman, totalizando oito testes adicionando duas réplicas referentes aos testes 6 e 7.

Os resíduos finais foram analisados por fluorescência de raio-x (FRX) e teores recuperados nos licores de extração calculados por balanço de massa, considerando a composição química inicial da amostra

Amostras contendo aproximadamente 100g do concentrado mineral foram submetidas a um *baking* ácido em forno mufla em condições e variáveis estabelecidas conforme descrito na Tabela 4. Após resfriamento à temperatura ambiente, o produto sólido obtido foi lixiviado com água deionizada, em temperaturas pré-determinadas. Estes testes de lixiviação aquosa, tanto à temperatura ambiente quanto a 80°C foram realizados em reatores de vidro sobre placa de aquecimento com agitação magnética sendo a temperatura controlada por termopar. A agitação foi mantida constante em torno de 300 rpm (FARIA, 2017).

Após o tempo de lixiviação, as amostras foram filtradas e lavadas novamente com água deionizada, sendo o licor de lixiviação e a lavagem coletados separadamente. Os resíduos sólidos finais foram secos em estufa à 60°C por 3h, pulverizados em pulverizador de disco para que atingissem granulometria inferior à 106µm e, então, analisados por fluorescência de raios-X (FRX) para verificar o teor residual dos elementos investigados (FARIA, 2017).

**Tabela 4.** Planejamento de ensaios de *baking* ácido (Plackett-Burman)

	Ácido/Amostra (p/p)	Tempo do forno (h)	Temp. do Forno (°C)	Tempo Lixiviação (h)	Temp. Lixiviação (°C)	H <sub>2</sub> O/Amostra Lixiviação (p/p)	H <sub>2</sub> O/Amostra Lavagem (p/p)
Teste 1	1,2 / 1,0	3,0	350	0,5	80,0	2,0 / 1,0	2,0 / 1,0
Teste 2	1,2 / 1,0	3,0	250	2,0	25,0	2,0 / 1,0	3,0 / 1,0
Teste 3	1,2 / 1,0	1,0	350	0,5	25,0	3,0 / 1,0	3,0 / 1,0
Teste 4	0,8 / 1,0	3,0	250	0,5	80,0	3,0 / 1,0	3,0 / 1,0
Teste 5	1,2 / 1,0	1,0	250	2,0	80,0	3,0 / 1,0	2,0 / 1,0
Teste 6	0,8 / 1,0	1,0	350	2,0	80,0	2,0 / 1,0	3,0 / 1,0
Teste 7	0,8 / 1,0	3,0	350	2,0	25,0	3,0 / 1,0	2,0 / 1,0
Teste 8	0,8 / 1,0	1,0	250	0,5	25,0	2,0 / 1,0	2,0 / 1,0

### 4.3. Ensaios de Otimização do *Baking* Ácido (Cubo-Estrela)

Os ensaios anteriores demonstraram que 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 no segundo planejamento fatorial de experimentos para a otimização do processo.



A Tabela 5 apresenta os 16 experimentos conduzidos a partir de um planejamento do tipo cubo-estrela (Experimento Composto Central) sendo os testes identificados pelos números 15 e 16 réplicas. Os testes 9 e 10 apresentaram extrapolações para os valores de temperatura de forno, os testes 11 e 12 apresentaram extrapolações para a razão ácido/amostra e por fim os testes 13 e 14, extrapolações para o tempo de lixiviação, conforme mostrado na Tabela 5. 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 H<sub>2</sub>O/amostra na lixiviação (2:1 p/p); Razão H<sub>2</sub>O/amostra na lavagem (2:1 p/p); Temperatura de estufa para secagem do resíduo lixiviado (60°C) (FARIA, 2018).

**Tabela 5.** Planejamento estatístico composto central dos experimentos (Cubo-Estrela)

Teste	Temp. do Forno (°C)	Ácido/Amostra (p/p)	Tempo Lixiviação (min)	Teste	Temp. do Forno (°C)	Ácido/Amostra (p/p)	Tempo Lixiviação (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	500	0,55	40
8	700	0,8	60	16	500	0,55	40

Para estes ensaios, amostras de aproximadamente 100g do concentrado mineral foram submetidas a um *baking* ácido em forno mufla nas condições determinadas na Tabela 5. Após resfriamento à temperatura ambiente, o produto sólido seguiu para a etapa de lixiviação aquosa em temperatura ambiente para liberação das terras-raras em solução, além dos demais elementos. De maneira análoga aos ensaios anteriores, a etapa de lixiviação aquosa foi realizada em reatores de vidro sobre placa de aquecimento com agitação magnética. Após filtração, a amostra foi lavada com água deionizada, sendo o licor de lixiviação e a lavagem coletados separadamente. Os resíduos sólidos finais foram secos em estufa à 60°C por 3h, pulverizados em pulverizador de disco para que atingissem granulometria inferior à 106µm e, então, analisados por fluorescência de raios-X (FRX) para verificar o teor residual dos elementos investigados (FARIA, 2018).

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterização da Amostra

A amostra utilizada se apresentava com tamanho médio de partículas abaixo de 75 micrometros. A análise de difração de raios X (DRX) dessa amostra (Anexo I) revelou que a monazita é a principal fase mineral portadora de terras raras. Ademais, outras fases minerais também foram identificadas na amostra, contudo não são objetivos de estudo do presente trabalho.

Através dos resultados de fluorescência de raio-X (FRX) foi possível identificar quais elementos se apresentaram em maiores quantidades, bem como a composição química do concentrado mineral, representada sob a forma de óxidos conforme Tabela 6. Verifica-se que o concentrado apresenta um % total de TR em torno de 2,73%, prevalecendo as TR leves (La, Ce, Nd e Pr), além de apresentar teores de Gd. Embora a amostra original tenha recebido tratamento anterior de concentração mineral, o Fe ainda se apresenta em valores percentuais que podem afetar efetivamente o consumo de ácido durante o processo de *baking*. O elemento Th encontra-se na amostra em uma concentração de 0,34%. Por fim, o Fe é o contaminante principal, sendo 57% da composição química (FARIA, 2017).

**Tabela 6.** Composição química (em % base óxido) do concentrado obtida por fluorescência de raio-X (FRX)

<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>	<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
0,87	0,76	0,24	0,69	0,17	57,00	0,22	0,67	0,56	4,50	3,20
<b>CaO</b>	<b>TiO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>ThO<sub>2</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>ZnO</b>	<b>SrO</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>S</b>
0,20	4,00	0,14	0,34	0,34	3,30	0,31	0,30	3,90	0,31	1,90

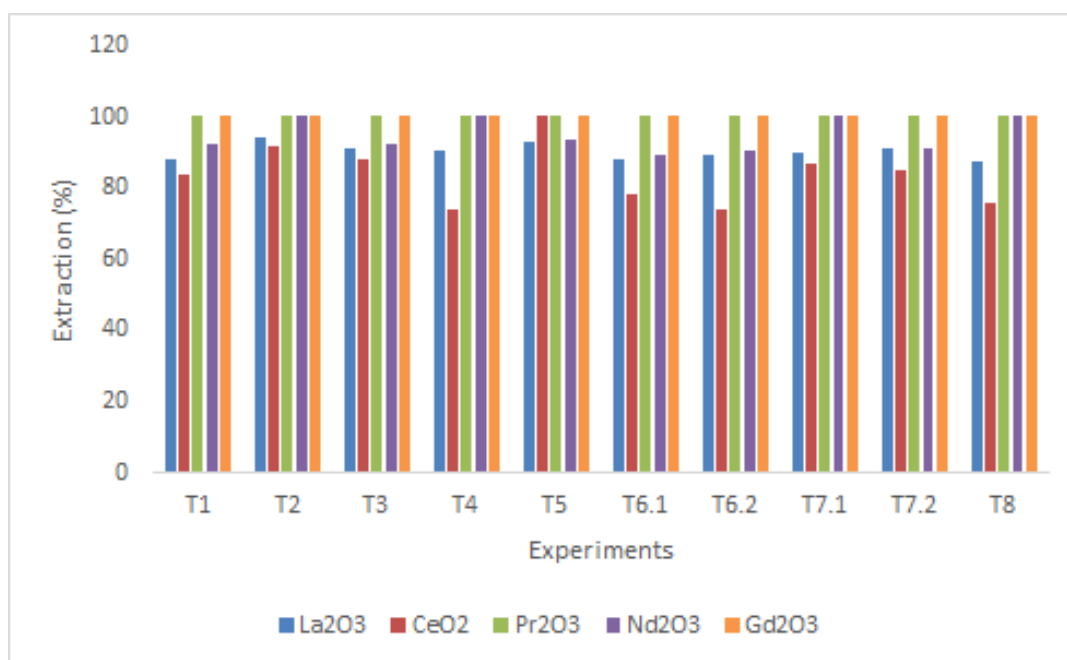
### 5.2. Ensaios de *Baking* Ácido (Plackett-Burman)

Os resultados de extração de TR, Fe e Th são apresentados nos gráficos das Figuras 3 e 4. Os testes indicados por 6.1 e 7.1 se referem aos testes em réplica realizados dos ensaios 6 e 7, respectivamente. A partir destes resultados, é indubitável o sucesso da rota de *baking* ácido quanto a extração de terras raras, cujos percentuais de extração de terras raras totais variaram entre 70% e 100%.

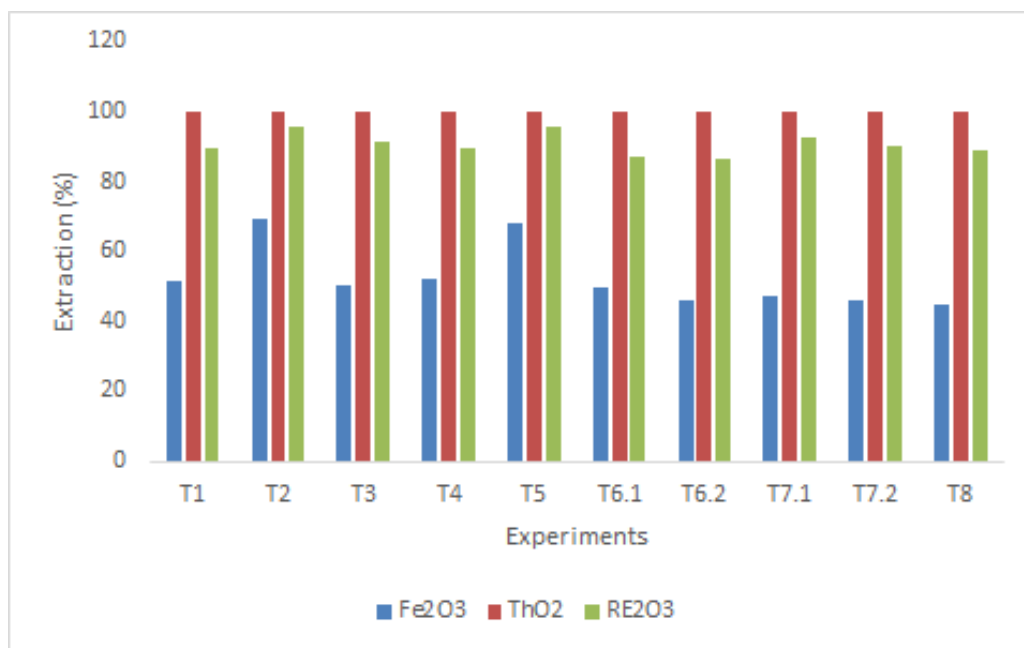
Outro dado a ser destacado frente aos resultados obtidos é que, o Th, presente na mesma fase mineral das terras raras e um dos principais contaminantes estudados além do Fe, também apresenta um alto teor de extração em todos os ensaios, de aproximadamente 100% de extração em todos os experimentos realizados.

Tanto o Th quanto as TR, ambos presentes na monazita estudada, são convertidos a sulfatos no *baking* com solução concentrada de ácido sulfúrico. Sendo assim, o Th consome parte do ácido requerido para a extração das terras raras, sendo transferido para o licor. Portanto, a seletividade quanto à separação do Th para a rota estudada parece ser de difícil viabilidade, uma vez que para todos os testes realizados, incluindo-se as réplicas, o percentual de extração do Th foi máximo, necessitando então de uma reavaliação da rota ou mesmo de tratamentos posteriores para a devida separação desse elemento presente no licor.

Quanto à extração do Ferro, dentro das condições propostas no planejamento de experimentos, os percentuais de extração apresentaram-se menores se comparados aos percentuais de extração de TR, variando entre 45% e 70% (Figura 4), indicando uma possível seletividade na extração de TR frente ao Ferro através do controle das variáveis experimentais e operacionais propostas.



**Figura 3.** Resultados de extração de TR para o *baking* ácido.

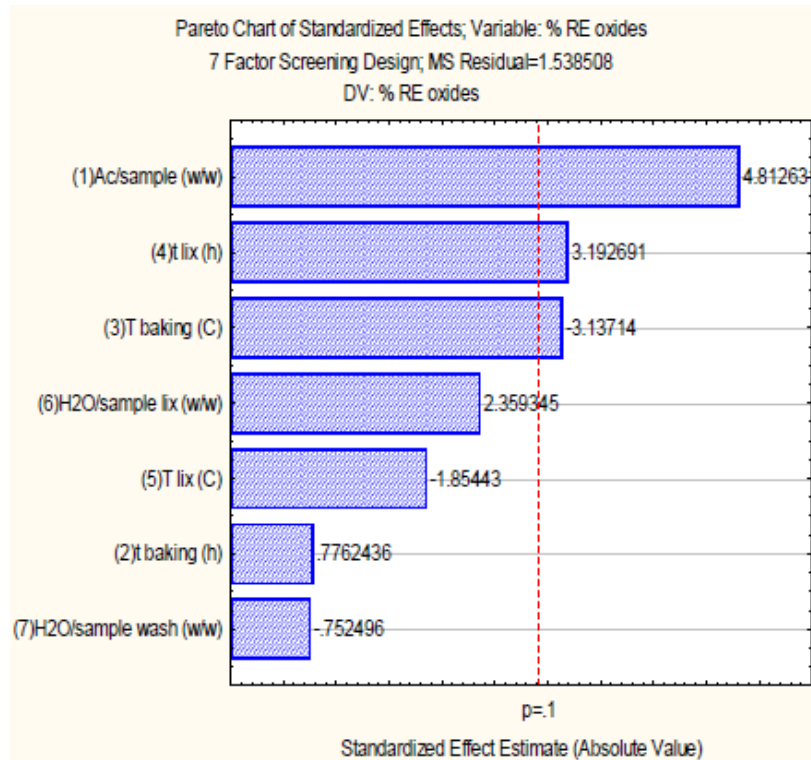


**Figura 4.** Resultados de extração de TR totais, Fe e Th para o *baking* ácido.

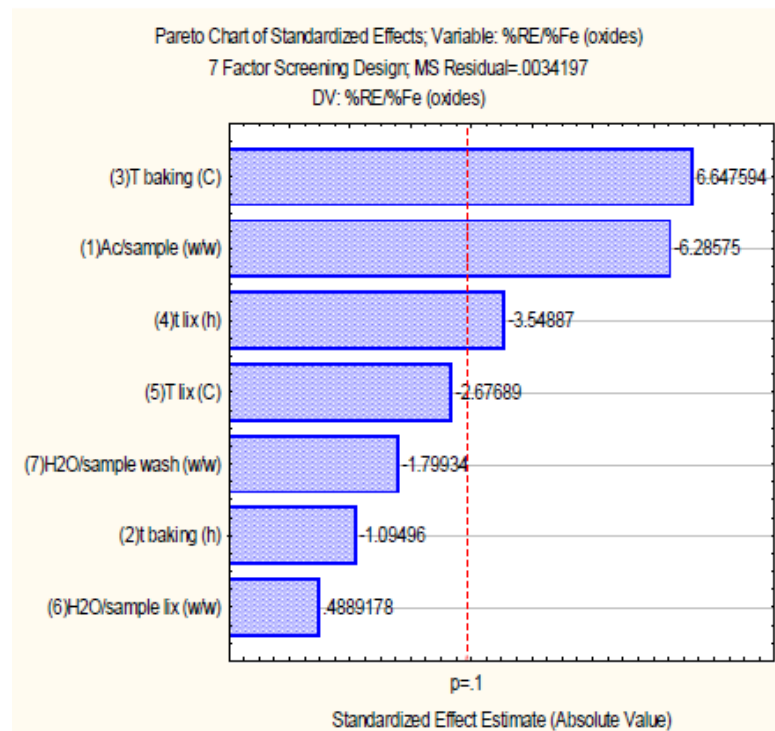
Os dados de extração de TR e Fe foram considerados para os cálculos dos efeitos das variáveis do processo e os resultados apresentados sob a forma de diagramas de Pareto.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os diagramas de Pareto para a investigação das variáveis dos experimentos sobre a variável %TR (percentual de extração de terras raras) e da razão %TR/%Fe (representando a seletividade da extração de terras raras frente à extração concomitante de ferro).

Vale destacar que, pelo fato do elemento Th apresentar os mesmos valores de extração máxima em todos os experimentos realizados, incluindo as réplicas, não apresentou variância estatística e, portanto, não foi possível realizar um levantamento do diagrama de Pareto. Partindo deste pressuposto, supõe-se que dentre as condições experimentais propostas, as mesmas variáveis que beneficiam a extração de TR, beneficiarão concomitantemente a remoção de Th, sendo necessários estudos futuros tanto em outras condições operacionais da rota proposta, quanto para novas operações hidrometalúrgicas com esse mesmo objetivo, para avaliar a seletividade para a extração de Th.



**Figura 5.** Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função do % de TR extraídas no banking ácido (90% de significância).



**Figura 6.** Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função da razão entre % de TR por % de Fe extraído no banking ácido (90% de significância).

Os diagramas de Pareto permitem avaliar quais são as variáveis que mais contribuem para uma determinada variável de resposta. Conforme demonstrado na Figura 5, verifica-se que a razão ácido/amostra, utilizada na etapa de *baking* ácido, é a variável mais importante para a extração das TR, considerando um nível de 90% de significância estatística. Ademais, verificou-se o tempo de lixiviação como uma variável significativa para o processo de liberação dos sulfatos de TR convertidos. Por último, além das variáveis já mencionadas, outra que obteve significância estatística para o processo foi a Temperatura do processo de *Baking*, que neste caso possui efeito negativo, ou seja, um aumento da temperatura do forno tenderia, em uma avaliação preliminar, a dificultar a liberação das terras raras para o licor de lixiviação.

Os resultados obtidos para o processo de *baking* ácido condizem com os obtidos por Demol *et al.* (2018) quanto a influência da temperatura no processo de extração de terras raras. Como descrito no item 2.5, Demol estudou a influência da temperatura de *baking* sulfúrico na faixa de 200-800°C e concluiu que um aumento na temperatura reduziu a extração das terras raras de 100% para 55% nos extremos da faixa mencionada.

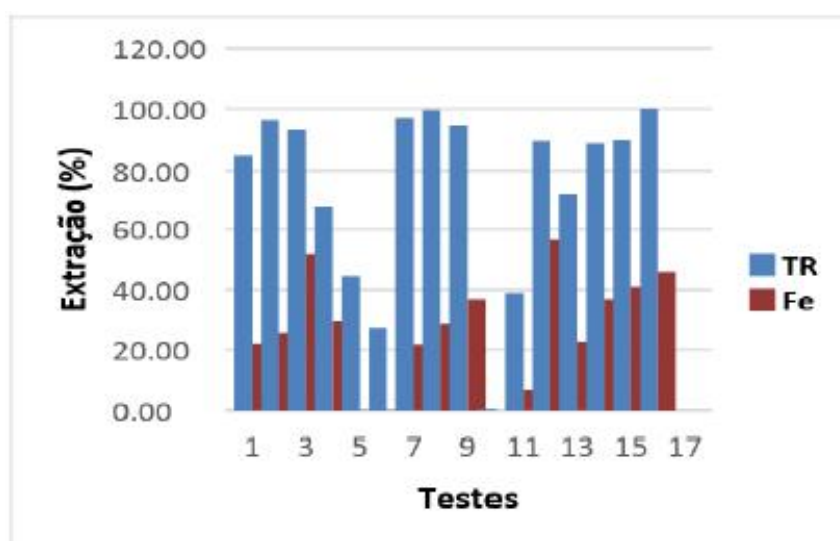
Com relação a extração do Fe e da seletividade da rota proposta na extração de TRs, os resultados podem ser analisados na Figura 6, na qual, dentre as variáveis estudadas, três se destacaram, influenciando no aumento da razão %TR/%Fe, ou seja, para aumentar a remoção de TR e/ou diminuir a quantidade do contaminante (Fe) no licor de lixiviação. Considerando novamente, um nível de 90% de significância estatística, as variáveis de processo mais influentes para a variável de resposta (%TR/%Fe) foram novamente a Temperatura de *Baking*, a razão ácido/amostra e o tempo de lixiviação. Analisando o diagrama de Pareto (Figura 6) identifica-se que a razão %TR/%Fe aumenta com o aumento da Temperatura de *Baking*, ou com o a redução da quantidade de ácido utilizada ou mesmo com a redução do tempo de lixiviação.

Desta maneira, somando a influência da temperatura na extração seletiva de TR com o comportamento das outras variáveis com significância estatística (razão ácido/amostra e tempo de lixiviação), há fortes indícios que o processo de *baking* ácido é uma rota promissora que, com ajustes, pode possibilitar a extração seletiva de terras raras frente ao ferro.

### 5.3. Ensaios de Otimização do *Baking* Ácido (Cubo-Estrela)

Os ensaios realizados anteriormente demonstraram que as variáveis tempo de forno (TF), razão ácido/amostra (ACs) e tempo de lixiviação (tL) foram as variáveis estatisticamente mais importantes para o processo de extração de TR e da seletividade frente aos contaminantes (FARIA, 2017). Sendo assim, estas foram as variáveis estudadas para otimização da rota, conforme descrito no item 4.3.

Os resultados de extração de terras raras e ferro são apresentados no gráfico da Figura 7. A partir deste, é possível identificar que os percentuais de extração de TR totais variaram de aproximadamente 0,27% a 100%, ao passo que para o elemento Fe, os percentuais de extração variaram de 0% até cerca 56%. Partindo destes resultados, novamente é indubitável o sucesso da rota ácida na extração de TR, além de indicar uma possível seletividade na extração de TR frente a extração do Fe da rota dentro das condições propostas.



**Figura 7.** Resultados de extração para TR totais e Fe dos testes realizados para *baking* ácido.

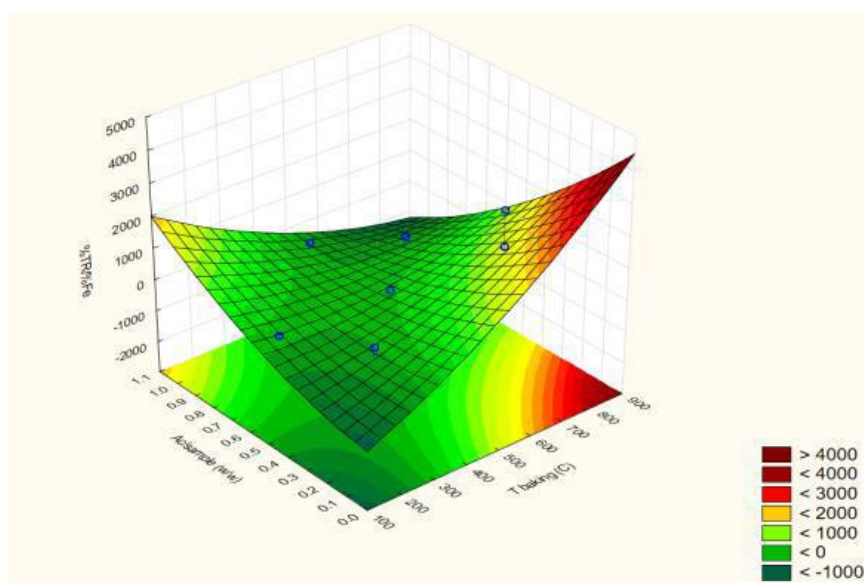
Para avaliar o comportamento tanto da extração de TR quanto da seletividade frente ao Fe e a influência das variáveis estudadas no processo, os resultados de extração foram analisados com auxílio do Software Statistica 12<sup>®</sup>, obtendo as seguintes equações empíricas (06) e (07) que representam os modelos de extração para as TR totais (%TR) e para o elemento Fe (%Fe).

$$\%TR = 93,49 - 17,03(TF) - 13,47(TF)^2 + 13,95 (ACs) - 7,55(ACs)^2 - 0,08(tL) - 1,81(tL)^2 + 18,00(TF) (ACs) - 0,14(TF)(tL) - 2,07 (ACs) (tL) \quad (06)$$

$$\%Fe = 43,58 - 10,27(TF) - 9,52(TF)^2 + 12,28(ACs) - 4,86 (ACs)^2 + 0,88(tL) - 5,53(tL)^2 + 2,10(TF) (ACs) + 3,23(TF)(tL) - 2,39(ACs)(tL) \quad (07)$$

Conforme observado nas equações (06) e (07) acima, dentre as variáveis observadas, tanto para a extração de TR totais quanto para extração de Fe e consequente seletividade, o tempo de lixiviação (tL) se apresentou pouco significativo.

Portanto, para análise das condições ótimas de operação da rota, foi representado graficamente na Figura 8, a superfície de resposta, levando-se em consideração, a seletividade da extração de terras raras em comparação com o ferro (%TR/%Fe), tendo o tempo de lixiviação constante e igual a 40 min. Esta superfície de resposta permite avaliar as condições ótimas de operação nas quais há uma maior seletividade para a rota proposta, e portanto, a otimização da mesma.



**Figura 8.** Representação gráfica da superfície de resposta da equação gerada por %TR/%Fe com um tL constante em 40 min.

Observa-se que, a partir da superfície de resposta da Figura 8, em temperaturas de forno (TF) compreendidas na faixa de 600°C e 900°C e razão ácido/amostra (ACs) entre 0,1 e 0,4, foi possível obter os melhores resultados de seletividade, ou seja, nessas condições há uma maximização da seletividade para a rota proposta, considerando os efeitos das outras variáveis constantes.



Sendo assim, tendo conhecimento prévio do mínimo economicamente viável e aceitável para a extração e recuperação das terras raras é possível prever, a partir das equações obtidas, qual seria a concentração do contaminante Fe no licor de extração.

É possível realizar um exercício aplicando as equações (06) e (07) 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, obteve-se os valores de %TR/%Fe para o teste 7 igual a 3,25 enquanto para o teste 12 o valor foi de 1,81 (Tabela 7). Isso demonstra 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 melhores parâmetros técnicos de seletividade de extração de TR frente ao Fe.

**Tabela 7.** Resultados de extração e seletividade para os testes 7 e 12 utilizando a modelagem matemática equacionada.

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

#### 5.4. Análise termodinâmica para o *baking* ácido

Com o intuito de avaliar como a temperatura do processo de *baking* (ou temperatura de forno) poderia estar influenciando nos resultados apresentados, foi realizada uma análise termodinâmica da rota de *baking* ácido, verificando por meio de diagramas  $\Delta G^\circ \times T$  a influência da temperatura de *baking* para os valores de energia de Gibbs das reações envolvidas. A metodologia acerca dos diagramas foi levantada no item 2.8 da revisão bibliográfica e os cálculos realizados pelo software HSC Chemistry. 7.15, Outotec.

As seguintes reações químicas da Tabela 8 foram utilizadas para representar o processo de *baking* da amostra:

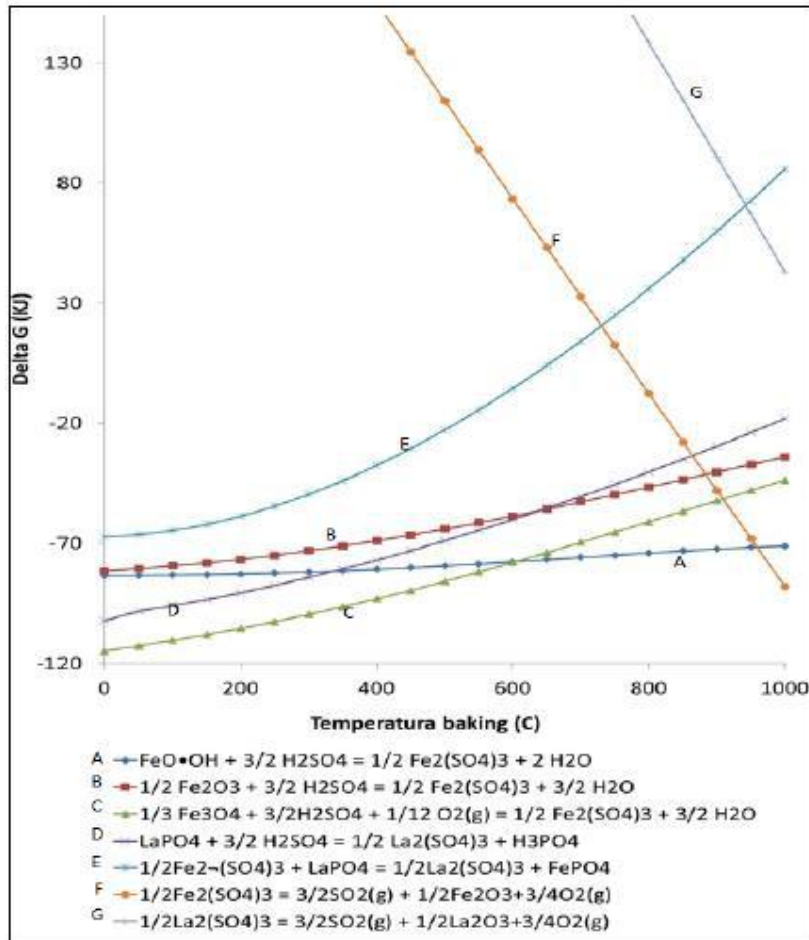
**Tabela 8.** Reações utilizadas no processo de *baking* da amostra (ALVES, 2019).

$\text{FeO} \cdot \text{OH}_{(s)} + 3/2 \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow 1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(A)
$1/2 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3/2 \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow 1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(B)
$1/3 \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 3/2 \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} + 1/12 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	(C)
$\text{LaPO}_{4(s)} + 3/2 \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow 1/2 \text{La}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)}$	(D)
$1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} + \text{LaPO}_{4(s)} \rightarrow 1/2 \text{La}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} + \text{FePO}_4(s)$	(E)
$1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} \rightarrow 3/2 \text{SO}_{2(g)} + 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3/4 \text{O}_{2(g)}$	(F)
$1/2 \text{La}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} \rightarrow 3/2 \text{SO}_{2(g)} + 1/2 \text{La}_2\text{O}_{3(s)} + 3/4 \text{O}_{2(g)}$	(G)

Para a análise termodinâmica, a monazita foi representada como um fosfato de lantânio ( $\text{LaPO}_4$ ) e as fases ferrosas primordialmente identificadas na amostra por DRX foram goetita ( $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). As reações A, B, C e D representam o ataque ácido dessa amostra e a geração dos sulfatos correspondentes. A reação E representa o ataque da monazita pelo sulfato de ferro de acordo com reação descrita por Berni *et al.* (Patente N° WO 2013/163711 AI, 2013). Por fim, as reações F e G representam o desproporcionamento hipotético dos sulfatos de ferro e lantânio (ALVES, 2019).

Para cada reação foram gerados os valores das energias reacionais ( $\Delta G$  em KJ/mol), calculadas através da Equação (05) que baseia a elaboração dos diagramas  $\Delta G^\circ \times T$  conforme descrito na seção 2.8. Os dados termodinâmicos necessários aos cálculos foram obtidos do banco de dados do programa HSC Chemistry 7.15, Outotec.

De posse dos valores de  $\Delta G$ , calculados em função da temperatura, foi levantado um diagrama representado na Figura 9 (ALVES, 2019).



**Figura 9.** Diagrama  $\Delta G^\circ \times T$  para as reações A a G.

Uma análise do diagrama representado na Figura 9, permite inferir que a reação C, de ataque da magnetita pelo ácido sulfúrico, será mais espontânea que a reação D, de ataque do ácido sulfúrico ao fosfato de lantânio, considerando o intervalo de temperatura estudado. É possível verificar também que em intervalos menores de temperatura, existe a preferência para a reação de sulfatação do fosfato de lantânio (reação D) se comparada a mesma reação de sulfatação da goethita (reação A). Contudo essa preferência se inverte próxima aos 350°C. Comparando-se a reação D de sulfatação do lantânio com a reação B de sulfatação da hematita, a reação B torna-se mais espontânea (favorável), a partir dos 600°C, aproximadamente. Desta forma, controlando-se a quantidade de ácido e mantendo-se a temperatura abaixo de 350°C é possível evitar que parte do ferro (presente na amostra como hematita e goethita) se dissolva para o licor de lixiviação. Contudo, pelos valores de  $\Delta G$  mais negativos, não é possível evitar que o ferro contido na amostra como magnetita seja lixiviado (ALVES, 2019).

Diante disso, a reação C, pode ser utilizada potencialmente em prol de uma nova proposta reacional. Controlando-se a quantidade de ácido sulfúrico no sistema, é possível controlar o processo para que apenas a reação C ocorra, sendo esta quantidade de ácido determinada a partir da quantidade estequiométrica de sulfato de ferro necessária para que ocorra a reação E. Sem a adição de excesso de ácido, as demais reações (A, B ou C) não ocorrerão. Desta forma, em teoria, nenhum íon de ferro será liberado para o licor de lixiviação, aumentando a seletividade frente ao lantânio. A reação E poderá ocorrer até um valor de temperatura de forno próximo a 650°C, temperatura na qual se torna não espontânea. As reações de desproporcionamento dos sulfatos de La e Fe (reações F e G) não afetam o sistema reacional nesse intervalo estudado (ALVES, 2019).

Esses resultados e análises foram realizados com dados termodinâmicos de uma base de dados sem coleta própria de resultados experimentais, resultando em uma análise preliminar dos dados. Ademais, o número de espécies químicas envolvidas nessa análise foi resumido e reduzido, excluindo-se as demais terras raras presentes na amostra de trabalho, as outras fases de ferro e outras fases minerais dos outros elementos químicos presentes na amostra. Sendo assim, é necessária uma avaliação criteriosa dos resultados obtidos, podendo estes apresentar divergências ao considerarmos as demais variáveis do processo. Todavia, o estudo permite basear uma avaliação para um possível mecanismo para a rota de *baking* sulfúrico que atue de maneira seletiva para a extração de terras raras em um minério de monazita que contenha altos teores de ferro.

## 6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo determinar quais variáveis podem influenciar para um aumento da concentração dos íons Fe em licores originados da extração de TR, a partir de uma monazita, pelo processo de *baking* ácido e em seguida otimizar a operação de *baking*/lixiviação a fim de garantir uma recuperação mais seletiva das TR frente ao Fe a partir do mesmo concentrado mineral. Para tanto, dois tipos de planejamento de experimentos foram desenvolvidos, Plackett-Burman com os ensaios preliminares para investigação das influências das variáveis e Cubo-Estrela para determinação das condições ótimas de operação para uma recuperação

seletiva e modelagem de uma equação matemática capaz de prever os resultados de extração de TR totais e Fe e consequente seletividade da rota.

A partir dos resultados preliminares obtidos com a primeira batelada de experimentos, é indiscutível a viabilidade técnica da rota ácida (*baking* ácido) na extração de TR a partir de um concentrado mineral monazítico. Os percentuais de extração de terras raras totais variaram entre 70% e 100%.

Observa-se também que a rota não apresenta seletividade na extração de Th frente às TR, uma vez que este elemento se apresenta na mesma fase mineral e, portanto, supõe-se que dentre as condições propostas, as variáveis que beneficiaram a extração de TR provavelmente beneficiaram concomitantemente a remoção de Th, sendo então necessários estudos futuros tanto sobre outras condições operacionais na rota proposta quanto para novas operações hidrometalúrgicas com o objetivo de remoção desse elemento.

Apesar de não ser seletiva na remoção de Th, é possível observar uma certa seletividade na remoção do Fe do licor de lixiviação, cujos percentuais de extração variaram entre 45% e 70%, controlando-se as variáveis operacionais. Algumas variáveis investigadas, nos níveis estabelecidos, influenciaram na seletividade da rota para a extração das TR frente ao ferro, sendo estas, temperatura do processo de *baking* (ou temperatura de forno), tempo de lixiviação e razão ácido/amostra.

Tendo as principais variáveis definidas e suas respectivas influências, tanto na extração de TR totais quanto na remoção seletiva do Fe, investigadas, uma nova batelada de experimentos foi conduzida. Novamente o sucesso e viabilidade técnica da rota proposta na extração de TR foram confirmados, tendo percentuais de extração de TR acima de 90% em alguns testes realizados. Os percentuais de extração de TR totais variaram de aproximadamente 0,27% a 100%, ao passo que para o elemento Fe, os percentuais de extração variaram de 0% até cerca 56%, indicando uma possível seletividade na extração de TR frente a extração do Fe da rota dentro das condições propostas.

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 (600°C a 900°C) e ACs (0,1 a 0,4) para os melhores valores de seletividade, levando em conta que a variável tL se mostrou pouco significativa nas equações (06) e (07) sendo então constante e igual a 40 min.

Ademais, um estudo termodinâmico preliminar também foi conduzido a fim de prover uma investigação mais detalhada sobre como a temperatura do forno poderia contribuir para a otimização rota de *baking* ácido. Além de possibilitar uma interpretação da influência da razão ácido/amostra e do tempo de lixiviação aquosa para um maior percentual de extração de lantânio (que representou as terras raras totais) e um melhor controle de ferro no lixiviado.

Por fim, são sugeridos estudos futuros para verificar o sucesso desta rota e outras rotas na sua capacidade de seletividade dos principais contaminantes tendo a avaliação de outros parâmetros e variáveis no processo e estudando-se novas condições experimentais. Ademais, um estudo de viabilidade econômica para a rota proposta possibilitaria uma melhor investigação do percentual mínimo de extração de TR e seletividade quanto aos contaminantes necessário para garantir não só o sucesso técnico, mas como também o sucesso econômico do *baking* ácido.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- A., G., SCOTT, M., ERSKINE, P. D., ALI, S., & BALLANTYNE, G. (2014). Rare earths supply chains: current status, constraints and opportunities. *Resour. Policy*, *41*, 52–59.
- ABRÃO, A. (1994). Química e Tecnologia das Terras Raras, Série Tecnologia Mineral no 66.
- ABREU, R. D., & MORAIS, C. A. (2010). Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering*, *23*(6), 536–540.
- ALONSO, E., Sherman, J. A., WALLINGTON, T., EVERSON, M., FIELD, F., ROTH, R., & KIRCHAIN, R. (2012). Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand. *Environ. Sci. Technol.*, *46*(6), 3406–3414.
- ALVES, R. C. (2019). *CONTRIBUIÇÃO À SELEÇÃO DE PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE UM CONCENTRADO DE MONAZITA E O ESTUDO DO CONTROLE DE FERRO COMO CONTAMINANTE*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, RIO DE JANEIRO.
- BELTRAMI, D., & et al. (2015). Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low. *Hydrometallurgy*.
- BINNEMANS, K., JONES, P., BLANPAIN, B., VAN GERVEN, T., Y., Y., WALTON, A., & BUCHERT, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.*, *51*, 1–22.
- CBMM. (2021). *Sobre CBMM*. Acesso em 15 de fevereiro de 2021, disponível em CBMM: <https://cbmm.com/pt/Our-Company/About-CBMM>
- DE SOUSA FILHO, P. C., & SERRA, O. A. (2014). Assuntos Gerais. *Química Nova*, *37*(4), 753–760.
- DEMOL, J., HO, E., & SENANAYAKE, G. (2018). 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*, *179*, 254–267.
- ELLINGHAM, H. J. (1944). Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes. *J. Soc. Chem. Ind.*, *63*(125).
- Faria, M. M. (2017). *ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA BRASILEIRA*. CETEM, Rio de Janeiro.

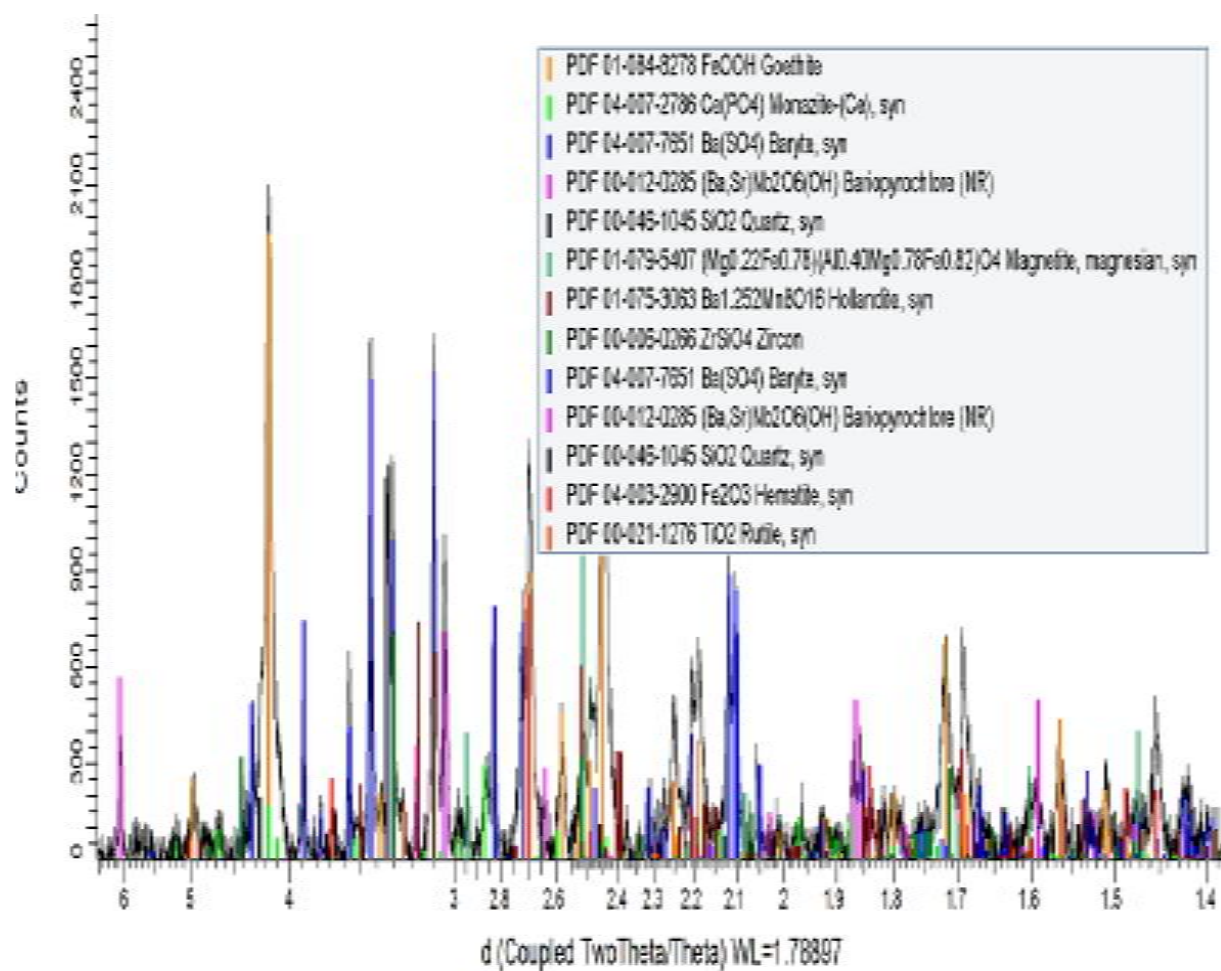
- FARIA, M. M. (2017). *ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA BRASILEIRA*. CETEM, Rio de Janeiro.
- FARIA, M. M. (2018). *TESTES HIDROMETALÚRGICOS PARA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CONTAMINANTES*. CETEM, Rio de Janeiro.
- GOMES, R. (2014). *Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes*. Rio de Janeiro,: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- GUPTA, C. K., & KRISHNAMURTHY, N. (2005.). *Extractive metallurgy of rare earths*. New York: CRC Press.
- HUMPHRIES, M. (DEZ de 2013). Rare earth elements: The global supply chain. *Congressional Research Service Report*,.
- JEFFES, J. H. (2001). Ellingham Diagrams. Em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. (pp. 2751-2753). Oxford: Elsevier.
- KUMARI, A., & et al. (2015). Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 696–703.
- LAPIDUS, G. T., & DOYLE, F. M. (2015). Selective thorium and uranium extraction from monazite: II. Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. *Hydrometallurgy*, 155, 161–167.
- LOUREIRO, F. E. (1994). *Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- MÄKELÄ, M. (2017). Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, 151, 630–640.
- MANCHERI, N. A. (2015). World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resources Policy*, 46, 262–271.
- MARTINS, T. S., & ISOLANI, P. C. (2005.). Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 28(1), 111–117.
- MORAIS, C. A., BENEDETTO, J., & CIMINELLI, V. S. (2003). Recovery of cerium by oxidation/hydrolysis with  $\text{KMnO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ . *Hydrometallurgy*, 2, 1773–1782.
- NASCIMENTO, M., & et al. (2014). Estudo Da Separação De Terras Raras Usando Sistemas Extratantes Organofosforados. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ* (pp. 16405-16412). São Paulo: Blucher.



- OUTOTEC. (2021). *Outotec HSC Chemistry Software*. Acesso em 15 de Fevereiro de 2021, disponível em OUTOTEC: <https://www.outotec.com/products/digital-solutions/hsc-chemistry/>
- PANDA, R., & et al. (2014). Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2035–2042,.
- PEIXOTO, I. N. (2012). *Otimização Experimental e Estudos da Distorção Não-Planar de N-Piridilporfirinas Precursoras de Moduladores Redox de Estresse Oxidativo*. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- PLACKETT, R. L., & BURMAN, J. (1946). The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, 33(4), 305-325.
- QUEIROZ, C. A., MUCCILLO, E. N., & PAULO, S. (2001). Synthesis and characterization of high purity cerium precursors. *Cerâmica*, 47(301), 45–50.
- RABIE, K. A., & et al. (2007). Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite. *Hydrometallurgy*, 86(3-4), 121-130.
- REVISTA BRASIL MINERAL. (2017). *Embrapii e CBMM investem em Nova etapa*. Acesso em 15 de Fevereiro de 2021, disponível em REVISTA BRASIL MINERAL: <http://www.brasilmineral.com.br/noticias/embrapii-e-cbmm-investem-em-nova-etapa>
- REVISTA MINNING.COM. (2016). *CBMM Anuncia Exploração de Terras Raras*. Acesso em 15 de Fevereiro de 2021, disponível em REVISTA MINNING.COM: <http://noticiasmineracao.mining.com/2016/11/01/cbmm-surpreende-e-anuncia-exploracao-de-terras-raras/>
- SADRI, F., NAZARI, A. M., & GHAREMAN, A. (2017). A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of Rare Earths*, 35(8), 739–752.
- SEAMAN, J. (2010). Rare Earths and Clean Energy: Analyzing China's Upper Hand,. *IFRI*.
- SENADO FEDERAL. (setembro de 2013). Potencial ainda não utilizado. *Revista de audiências públicas do Senado Federal*, 17(4), 18-35.
- SENADO FEDERAL. (setembro de 2013). Um alerta contra o monopólio chinês de terras-raras. *Revista de audiências públicas do Senado Federal*, 17(4), 37-53. Acesso em 14 de Dezembro de 2020, disponível em Em Discussão:

- <http://www.senado.gov.br/noticias/Jornal/emdiscussao/terras-raras/mundo/um-alerta-contra-o-monopolio-chines-de-terras-raras.aspx>
- SERRA, O. A. (2011). Terras Raras - Brasil x China. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 22(5), 809–810,.
- SILVA, M., & MATIOLO, E. (2016). Estudo da concentração de monazita em uma amostra de carbonatito friável brasileiro. *Anais da XXXIV Jornada de Iniciação Científica CETEM*, (pp. 76-80). Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC,.
- SIMONI, J. D., & CHAGAS, A. (2007). Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: Algumas considerações. *Química Nova*, 30(2), 501-504.
- SOUSA, C. D., GUIMARÃES, R., & BOTELHO, M. M. (2013). *Projeto de Terras Raras CBMM*. Belo Horizonte: CBMM.
- TAN, Q., LI, J., & ZENG, X. (2014). Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamp: . *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*
- TEÓFILO, R. F., & FERREIRA, M. (2006). Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, 29(2), 338–350.
- TERRAZAS, W. (2012). *Fatores que influenciam a produção de biomassa e glicerol quinase pela levedura recombinante*. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara,.
- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. (2011). *Critical Materials Strategy*.
- Vale, S. A., & Berni, T. (7 de novembro de 2013). *Patente Nº WO 2013/163711 Al*.
- VERA, Y. M. (2015). Separação de Terras-Raras a partir da Extração por Solventes: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados, Série Tecnologia Mineral nº94. *CETEM/MCTI*.
- YANG, X., ZHANG, J., & FANG, X. (2014). Rare earth element recycling from waste nickel–metal. *J. Hazard. Mater.*, 279, 384–388.

## 8. ANEXO I



**Difratograma de raio X do concentrado mineral**