

DECOMPOSIÇÃO DA XENOTIMA POR FUSÃO SALINA
COM CARBONATO DE SÓDIO

F. T. da Silva¹, T. Ogasawara¹, L. A. Pretti²

Foram realizados testes de fusão salina/lixiviação em água de um concentrado de xenotima visando à obtenção dos óxidos de ítrio e de terras raras pesadas, a partir da decomposição dos fosfatos. A análise termodinâmica mostrou que tal reação ($2 \text{YPO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{CO}_2$) é viável a partir de 1100 K. Os resultados obtidos confirmaram esta previsão, tendo-se conseguido extrações de até 95,5 % de fósforo. A eliminação das demais impurezas (SiO_2 e ZrO_2) não foi efetiva devido principalmente às reações de hidrólise e/ou a formação de compostos insolúveis durante a etapa de fusão salina.

DECOMPOSITION OF XENOTIME CONCENTRATE BY
SALT FUSION WITH SODIUM CARBONATE

Salt fusion/water leaching tests of a xenotime concentrate aiming the extraction of yttrium and rare earth oxides were realized. The thermodynamic analysis of the main reaction ($2 \text{YPO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{CO}_2$) has shown that phosphate decomposition by Na_2CO_3 is feasible above 1100 K. The experimental results have shown high phosphorous extraction (up to 95,5 % P_2O_5). The extraction of the main impurities (SiO_2 and ZrO_2) were not fully attained mainly due to hydrolysis reactions or the presence of insoluble compounds formed at the salt fusion step.

¹Professor Adjunto do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Caixa Postal 68505, CEP - 21945, Rio de Janeiro, RJ.

²Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., aluno de doutoramento do PEMM da COPPE/UFRJ.

INTRODUÇÃO

Sais de sódio tem sido largamente utilizados na decomposição de minérios refratários, incluindo os minérios fosfatados. No caso destes, somente a reação entre a monazita e o carbonato de sódio foi investigada em detalhe (1,2).

A interação de diferentes sais de sódio (NaF , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaCl e Na_2SO_4) com fosfatos de lantânio, érbio e ítrio, investigada por Chuvilina et alii (3), indicou que o NaCl e o Na_2SO_4 praticamente não reagem com os fosfatos de terras raras, tendo apenas o papel de favorecer a formação de eutéticos em mistura com outros sais. A utilização do carbonato de sódio na decomposição do fosfato de lantânio sintético a 1073 K indicou que, apesar da interação sólido-sólido, a reação é favorecida pelo aumento da concentração de sal, sendo que um grande excesso de sal não garantiu a decomposição total do fosfato. A influência da temperatura na fusão salina com carbonato de sódio de fosfatos sintéticos de ítrio e érbio indicaram que a reação é bastante efetiva, principalmente em temperaturas superiores à de fusão do Na_2CO_3 (1130 K). A influência da presença do enxofre na decomposição da xenotima pelo carbonato de sódio foi investigada por Shakhno et alii (4). Foi observado que, a 1073 K, a presença de pirita reduz a extração do ítrio mesmo utilizando-se excesso de carbonato de sódio.

Como pode se observado, muito pouco existe publicado na literatura no que concerne à decomposição da xenotima com carbonato de sódio. Além disso, sendo a xenotima a principal fonte de terras raras pesadas e ítrio, por si só justifica a investigação da fusão salina como um processo alternativo à rota hidrometalúrgica de decomposição cáustica a altas temperaturas sob pressão.

O presente trabalho de pesquisa se insere no âmbito de um

projeto global de recuperação de terras raras a partir do concentrado de xenotima de Pitinga, AM.

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FUSÃO SALINA DA XENOTIMA

A estequiometria da reação entre o fosfato de ítrio e o carbonato de sódio pode ser representada pela seguinte equação:



A análise termodinâmica da fusão salina da xenotima pelo carbonato de sódio, segundo a equação [1], requer o conhecimento das energias livres de formação de cada uma das espécies participantes da reação. Infelizmente, as energias livres de formação do fosfato de ítrio e do fosfato trissódico não se mostraram disponíveis em manuais de dados termodinâmicos; daí a necessidade de se estimar esses dados a 298 K e extrapolá-los para temperaturas elevadas.

Em relação ao YPO_4 , fez-se o seguinte trabalho de estimação: a sua energia livre de formação a 298 K a partir do Y_2O_3 e do P_2O_5 , segundo a reação [2], foi estimada por correlação com as energias livres de formação do $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ e LaPO_4 a partir de P_2O_5 e de SrO , BaO e La_2O_3 , respectivamente.



Um cálculo elementar subsequente permitiu obter o valor $\Delta G_f^\circ, \text{YPO}_4 = -1885168 \text{ J.mol}^{-1}$ a 298 K. A energia livre de formação do YPO_4 a altas temperaturas foi calculada por

integração supondo $\Delta C_{p_f, YPO_4} = 35,735544 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, que é o seu valor a 298 K. Assim, a equação resultante para a energia livre de formação do YPO_4 em função da temperatura absoluta é a seguinte:

$$\Delta G_f^\circ, YPO_4 = (-1986743 + 353,38 T) \text{ J.mol}^{-1} \quad [3]$$

Já o valor da energia livre de formação do $Na_3PO_4(c)$ a 298 K é fornecido na literatura (5) como sendo igual a $-1788869 \text{ J.mol}^{-1}$. A variação de C_p°, Na_3PO_4 com a temperatura foi estimada por similaridade com aquelas de $Ca_3(PO_4)_2$ e de $Mg_3(PO_4)_2$ como sendo a seguinte função:

$$C_p^\circ, Na_3PO_4 = (135,89 + 0,059 T) \text{ J.mol}^{-1} \quad [4]$$

Com isso resulta o seguinte valor para a energia livre de formação do Na_3PO_4 em função da temperatura absoluta:

$$\Delta G_f^\circ, Na_3PO_4 = (-1966819 + 540,14 T) \text{ J.mol}^{-1} \quad [5]$$

Empregando estes dados termodinâmicos juntamente com aqueles do Na_2CO_3 , Y_2O_3 e CO_2 disponíveis na literatura (6), foram calculados e construídos os diagramas de Energia Livre de Reação x Temperatura para várias atividades (ou pressões parciais) dos reagentes e produtos da fusão salina da xenotima com carbonato de sódio. A Figura 1 ilustra as previsões termodinâmicas da reação [1] para alguns valores de p_{CO_2} e atividades unitárias de Na_2CO_3 , YPO_4 , Y_2O_3 e Na_3PO_4 .

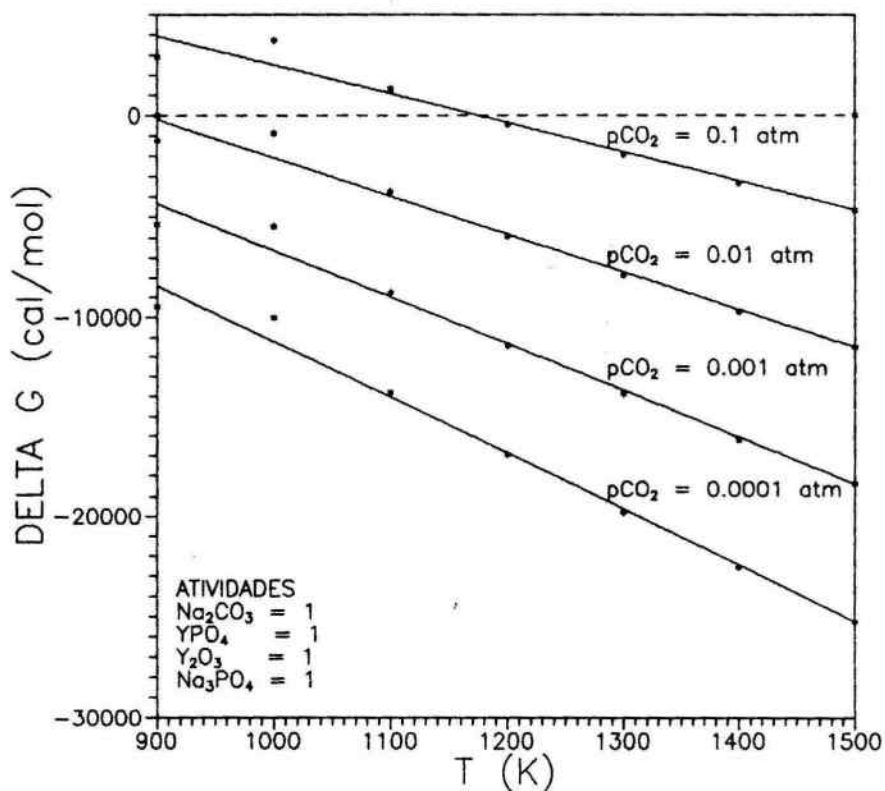


Figura 1 - Energia livre x temperatura para a reação de decomposição da xenotima pelo carbonato de sódio para diferentes pressões parciais de CO_2 .

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material estudado consistiu de um concentrado de xenotima fornecido pela Mineração Taboca S.A., empresa do Grupo Paranapanema. A composição química da fração granulométrica utilizada (~ 200 malhas Tyler) está apresentada na Tabela 1. Na fusão salina utilizou-se carbonato de sódio de grau analítico. A reação da xenotima com o carbonato de sódio foi processada em um forno tubular, utilizando-se uma mistura de aproximadamente 6 g de sal e xenotima, nas proporções mássicas de 0,86:1, 1,30:1 e 1,72:1 (respectivamente estequiométrica, com 50 % de excesso de sal e com 100 % de excesso de sal, em relação ao teor de YPO_4 no concentrado). Foram utilizadas duas temperaturas de tratamento (1200 K e 1350 K) e um tempo de reação de 60 min. O produto da fusão salina após resfriamento foi lixiviado com água por 2 h à temperatura ambiente ($23-25^\circ\text{C}$), utilizando-se uma relação líquido-sólido de 25:1. O licor de lixiviação e o resíduo sólido foram separados por filtração. Após a secagem do resíduo a 110°C , procedeu-se às análises por difração de raios-X e por dispersão de energia para identificar as fases cristalinas presentes nesses resíduos após a fusão salina e após a lixiviação com água. Análises químicas dos resíduos da lixiviação foram realizadas para quantificar os teores de fósforo residual e das impurezas presentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por difração de raios-X dos resíduos da lixiviação evidenciou que todos os picos referentes à xenotima desapareceram, indicando que a reação de decomposição pelo carbonato de sódio foi bastante efetiva. Foram identificados os picos referentes aos óxidos de ítrio ($d = 3,05 ; 1,86 ; 1,60 \text{ \AA}$) e óxidos de terras raras pesadas (itérbio, disprósio, érbio - $d = 3,05 ; 2,63 ; 1,86 \text{ \AA}$). Utilizando-se um analisador EDAX acoplado a um microscópio eletrônico de varredura,

TABELA I - Composição química média da fração granulométrica do concentrado de xenotima utilizado nos ensaios (dados fornecidos pela Mineração Taboca)

| COMPOSTO | % |
|--------------------------------|-------|
| OTR (*) | 61,50 |
| P ₂ O ₅ | 26,30 |
| ZrO ₂ | 5,25 |
| SiO ₂ | 5,10 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,43 |
| Al ₂ O ₃ | <0,10 |
| TiO ₂ | <0,10 |
| CaO | <0,10 |
| ThO ₂ | <0,10 |
| U ₃ O ₈ | <0,10 |

(*) OTR = óxidos de terras raras

comprovou-se a presença marcante do ítrio e dos terras raras pesados identificados pela difração de raios-X. Os demais terras raras pesados, devido aos seus baixos teores, não foram identificadas. A Figura 2 mostra a distribuição das terras raras em função de suas energias de excitação.

Na Tabela II estão apresentados os teores das principais impurezas (incluindo o fósforo) presentes nos resíduos da lixiviação. As condições dos diferentes testes foram: E - mistura estequiométrica Na₂CO₃/concentrado; 50 - mistura com 50 % de excesso de sal; 100 - mistura com 100 % de excesso de sal; temperatura - 1200 K e 1350 K; tempo de reação - 60 min. Em todos os testes a lixiviação foi feita à temperatura ambiente (23-25°C). Os resultados indicam que a remoção do

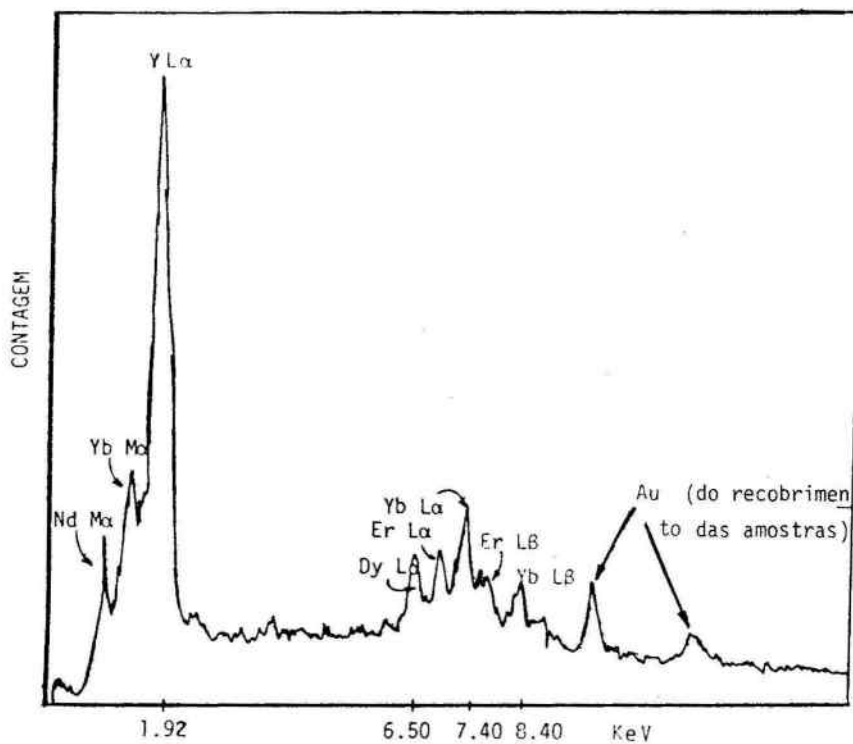


Figura 2 - Espectro de energias de raios-X gerados no microscópio eletrônico de varredura para a identificação de terras raras e ítrio no concentrado de xenotima.

TABELA II - Teores das impurezas nos resíduos de lixiviação

| TESTE | CONDIÇÕES | P ₂ O ₅ (%) | SiO ₂ (%) | ZrO ₂ (%) |
|-------|-------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | E/1200/60 | 7,25 | 4,36 | 0,42 |
| 2 | 50/1200/60 | 7,10 | 3,04 | 0,51 |
| 3 | 100/1200/60 | 4,40 | 6,84 | 2,05 |
| 4 | E/1350/60 | 8,20 | 6,76 | 0,74 |
| 5 | 50/1350/60 | 4,25 | 7,24 | 1,12 |
| 6 | 100/1350/60 | 2,00 | 6,76 | 2,65 |

fósforo na forma de fosfato trissódico solúvel é favorecida para maiores temperaturas e maiores concentrações de carbonato. Em contraposição, há indicações de que os teores de SiO₂ e ZrO₂ no resíduo aumentem com a temperatura e concentração de sal.

A análise dos resultados de extração de P₂O₅ (Tabela III) mostra que a utilização do carbonato de sódio com 100 % de excesso em relação ao estequiométrico proporcionou maiores extrações de P₂O₅, confirmando a indicação de Chuvilina et alii (3), de que uma maior concentração de sal favorece a decomposição da xenotima. O efeito mais marcante na extração de P₂O₅ foi o da temperatura. Comparando-se os pares de testes nos quais as outras duas condições foram as mesmas, o aumento da temperatura de reação de 1200 K para 1350 K proporcionou um aumento significativo da extração de P₂O₅ após a lixiviação, indicando uma decomposição mais completa da xenotima pelo carbonato de sódio. Pela análise termodinâmica da reação (Figura 1) justifica-se este fato pois, com o aumento da temperatura, decresce o valor da energia livre da reação, favorecendo a decomposição do fosfato.

TABELA III - Extração de P_2O_5 após a lixiviação em água dos produtos da fusão salina

| TESTE | CONDIÇÕES | P_2O_5 (%) |
|-------|-------------|--------------|
| 1 | E/1200/60 | 72,2 |
| 2 | 50/1200/60 | 77,7 |
| 3 | 100/1200/60 | 89,6 |
| 4 | E/1350/60 | 76,9 |
| 5 | 50/1350/60 | 88,9 |
| 6 | 100/1350/60 | 95,5 |

Estudos realizados sobre a fusão salina da zirconita com carbonato de sódio (7) evidenciaram a formação de silicato de sódio e zirconato de sódio (Na_2SiO_3 e Na_2ZrO_3), além de sílico-zirconatos de sódio (Na_2ZrSiO_5 e $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$). A 1200 K foi observado preferencialmente o Na_2ZrO_3 e o Na_2SiO_3 e/ou $Na_2Si_2O_5$. A 1350 K formou-se preferencialmente o Na_2ZrSiO_5 .

Em relação ao processamento da xenotima, após a fusão salina a 1200 K, além do fosfato trissódico devem ter se formado o Na_2SiO_3 e o Na_2ZrO_3 . Após a lixiviação em água, observou-se preferencialmente a hidrólise da sílica em relação à zircônia. Com a utilização de condições mais agressivas, fusão salina a 1350 K, por um lado tenderá a favorecer a abertura da xenotima, mas por outro acarretará na formação de sílico-zirconatos de sódio insolúveis em água. Em consequência, os teores de SiO_2 e ZrO_2 serão mais elevados. Fica claro, portanto, que para se maximizar a remoção do fósforo e do zircônio na etapa de lixiviação em água, haverá a necessidade da sílica ser eliminada numa etapa posterior de lixiviação ácida dos resíduos (dissolução dos hidróxidos de

terras raras e ítrio), permanecendo a mesma como resíduo insolúvel da lixiviação. Problemas na etapa de filtração desses resíduos poderão ocorrer em virtude de suas características coloidais.

Os futuros estudos de fusão salina da xenotima deverão ser realizados de modo a se buscar o melhor compromisso entre os parâmetros temperatura, teor de Na_2CO_3 na mistura e tempo de reação. Verificou-se que uma temperatura de reação mais elevada, juntamente com excesso de sal na mistura leva a uma abertura mais efetiva do concentrado de xenotima, porém com maior impurificação dos óxidos de ítrio e terras raras obtidos. Também deve-se estudar a utilização de misturas de carbonato de sódio com NaCl e/ou Na_2SO_4 , tendo em vista a viabilizar a decomposição da xenotima a temperaturas inferiores. Um outro aspecto da pesquisa em questão que precisa ser melhor estudado e desenvolvido é o da termodinâmica da lixiviação, tanto em água como em ácido, do produto resultante da fusão salina da xenotima. Diagramas Eh-pH dos sistemas envolvendo YPO_4 e Na_3PO_4 são simplesmente inexistentes.

CONCLUSÕES

- (1) - A reação de decomposição da xenotima pelo carbonato de sódio é termodinamicamente viável a partir de aproximadamente 1100 K, sendo mais favorecida com a diminuição da pressão parcial de CO_2 .
- (2) - O aumento da temperatura de fusão salina de 1200 K para 1350 K e a utilização de excesso de Na_2CO_3 na mistura melhoram sensivelmente o grau de decomposição da xenotima; entretanto, também aumentam as quantidades das impurezas silício e zircônio nos resíduos da lixiviação.
- (3) - A fusão salina com Na_2CO_3 em presença de fundentes (NaCl ou Na_2SO_4) deve ser estudada, de modo a se verificar a eficiência da decomposição da xenotima em temperaturas

Inferiores à de fusão do Na_2CO_3 puro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Mineração Taboca S.A. (Grupo Paranapanema), em especial ao Eng. Rothênio Castelo Chaves Filho, pela cessão das amostras do concentrado de xenotima e pela realização de grande parte das análises químicas: à CAPES, ao CNPq e à UFRJ pelo suporte financeiro à Pesquisa; e ao pessoal dos laboratórios de Análises Químicas e de Difração de Raios-X, do PEMM da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- (1) - Kizilyalli, M., Welch, A.J.E., "A new method for processing of monazite and examination of the products by X-ray analysis", *Journal of the Less-Common Metals*, 127, 1987, pp. 137-145.
- (2) - Merritt, R.R., "High temperature methods for processing monazite: II. Reaction with sodium carbonate", *Journal of the Less-Common Metals*, 166, 1990, pp. 211-219.
- (3) - Chuvilina, E.L., Poletaev, I.F., Zimina, G.V., "Interaction of lanthanide phosphates with sodium salts", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 5, 1989, pp. 717-721.
- (4) - Shakhno, I.V., Avzhieva, E.M., Glubokova, T.N., Aleksandrova, I.T., Kuz'mina, N.G., "Effect of pyrite on the degree of decomposition of xenotime during baking with soda", *Soviet Non-Ferrous Metals Research*, 11, 1983, pp. 120-121.
- (5) - Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Wuttall, R.L., NBS Technical Note 270-8, National Bureau of Standards, Washington D.C., 1981.
- (6) - Barin, I., Knacke, O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- (7) - Tavares, R.B.M., "Estudo da fusão alcalina/salina da zirconita", Projeto de Formatura, EE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.