

AUTOCLAVE.

F. T. Silva¹ ; L . A . D . Barbosa²

A lixiviação alcalina da xenotima (um fosfato de terras raras pesados e ítrio), foi investigada variando-se os seguintes parâmetros: Temperatura , concentração molar de NaOH e relação molar NaOH/xenotima . Elevadas extrações de fósforo na forma de fosfato trissódico foram obtidas para a seguintes condições experimentais: Temperatura de lixiviação - 250-280 °C; concentração molar de NaOH - 12-18M e relação molar NaOH/xenotima - 3.0-3.5, para tempos de lixiviação variando de 180-360 minutos. A energia de ativação aparente do processo ($32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), indicou um possível controle misto relacionado a extração do fósforo.

ALKALINE DECOMPOSITION OF A XENOTIME CONCENTRATE IN
AUTOCLAVE

The alkaline leaching of a xenotime concentrate was investigated varying the following parameters: Leaching temperature , NaOH molar concentration and NaOH/xenotime molar ratio. High phosphorous extraction as trisodium phosphate were obtained for the following experimental conditions: Leaching temperature- 250-280°C; NaOH molar concentration- 12-18M and NaOH/xenotime molar ratio - 3.0-3.5, for leaching times varying between 180-360 minutes. The calculated apparent activation energy of the process was $32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicating a possible mixed control reaction related to phosphorous extraction.

¹Professor Adjunto do PEMM-COPPE/UFRJ e da EE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Centro de Tecnologia Bloco F - s/F-210 - Caixa Postal - 68505, CEP - 21945 Rio de Janeiro - RJ

²Engenheiro de Minas - Aluno de Doutorado PEMM-COPPE/UFRJ

Os motivos importantes que apontaram para a realização deste trabalho, estão relacionados ao fato do Brasil dispor de grandes reservas de minerais de terras raras praticamente não exploradas, bem como da crescente aplicação dos terras raras em diversas áreas de tecnologia de ponta diversas áreas tecnológicas.

No Brasil, apenas uma empresa, a NUCLEMON-Nuclebrás Monazita S.A., produz seus derivados (cloretos de terras raras) a partir da monazita. A Mineração Taboca do Grupo Paranapanema, dispõe de boas reservas de xenotima em Pitinga (AM), subproduto da concentração da cassiterita. No entanto, devido a estratégia da Companhia, não existe previsão a curto prazo para o tratamento químico dos concentrados de xenotima, visando a extração dos terras raras pesados e do ítrio. Por outro lado, em função da carência de terras raras pesados no mercado nacional, os mesmos só poderão ser supridos através do processamento químico da xenotima, já que os teores destes elementos na monazita são extremamente baixos.

Atualmente, duas empresas, a Molycorp Inc. (dos EUA), e a Rhone-Poulenc (da França), dominam a produção mundial de óxidos de terras raras isolados. Outras empresas processadoras de terras raras incluem: A Shinetsu Chemical e a Santeku Metal Industry (do Japão) e a Davson Speciality Chemical, a Megon Company e a W.R.Grace (dos EUA).

O recente crescimento da produção mundial de terras raras, tem sido impulsionado principalmente pelas reais perspectivas

de utilização de seus óxidos em produtos de alta tecnologia. Dentro deste contexto, o Brasil como detentor de grandes reservas de monazita e de xenotima, deverá se empenhar na tentativa de obter avanços tecnológicos nessa área. A Universidade Federal do Rio de Janeiro, através do Grupo de Metalurgia Extrativa do PEMM da COPPE/UFRJ, vem realizando trabalhos de pesquisa com o apoio da Mineração Taboca do Grupo Paranapanema, visando identificar a melhor rota de extração de terras raras pesadas e ítrio, a partir dos concentrados de xenotima.

REVISÃO DA LITERATURA

As semelhanças químicas e morfológicas entre a monazita e a xenotima (ambos fosfatos de terras raras), associadas a inexistência de dados na literatura referentes a lixiviação alcalina da xenotima, fez com que se considerasse relevante a análise dos trabalhos de pesquisa relativos a abertura alcalina da monazita.

A rota alcalina de lixiviação da monazita consiste na lixiviação da ganga (lixiviação reversa), bem como na eliminação do fósforo na forma de fosfato trissódico, sendo o resíduo insolúvel basicamente constituído de hidróxido de terras raras e hidróxido de tório.

Segundo Habashi(1), os parâmetros ideais de lixiviação de um concentrado de monazita de granulometria -100 malhas Tyler, são os seguintes: Temperatura - 140⁰C; concentração de NaOH -

30 a 40% em peso; relação molar NaOH/monazita - 2:1 e tempo de lixiviação - 180 minutos. Fabre et alii(2), obtiveram elevadas extrações de fósforo (da ordem de 96%), nas seguintes condições experimentais: Temperatura de lixiviação - 147⁰C; concentração de NaOH - 48% em peso; relação molar NaOH/monazita - 0.85:1 e tempo de lixiviação - 270 minutos.

Os processos de lixiviação da monazita pela rota alcalina, utilizados pela Rhone-Poulenc e pela Nuclemon, são semelhantes ao descrito por Habashi(1). Os dois processos no entanto, se diferem na etapa de dissolução ácida dos hidróxidos de terras raras.

Segundo Tougnnet(3), os mais importantes produtores de terras raras, dentre eles a Rhone-Poulenc e a W.R.Grace, processam a xenotima pela rota alcalina. Dados de processo no entanto, não estão disponíveis na literatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

O concentrado de xenotima fornecido pela Mineração Taboca, é proveniente de Pitinga - AM. A composição química média da amostra utilizada nos testes de lixiviação, pode ser vista na tabela 1 (dados fornecidos pela Mineração Taboca). A faixa granulométrica utilizada nos testes, situou-se entre 60-80% < 325 malhas Tyler.

A lixiviação da xenotima foi realizada numa autoclave Parr modelo 4562-M-SS, tendo-se previamente caracterizado o regime de agitação utilizando-se um reator de vidro de mesmas dimensões que o da autoclave. A velocidade de agitação adotada,

garantiu a situação de polpa totalmente agitada.

TABELA I - Composição química média da fração granulométrica utilizada nos testes de lixiviação.

COMPOSTO	(%)
OTR	61.50
SiO ₂	5.10
ZrO ₂	5.25
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
P ₂ O ₅	26.30

A taxa de aquecimento da autoclave variou de 10 a 14 °C.min⁻¹, dependendo da temperatura adotada para a lixiviação. Após o teste, a polpa foi resfriada no interior da autoclave até aproximadamente 70°C, quando já se podia manipular o equipamento. O tempo de resfriamento foi de aproximadamente 120 minutos para todos os testes.

A etapa de filtração foi considerada uma etapa crítica do procedimento, devido a precipitação do fosfato trissódico e fases de natureza coloidal. A eliminação total do fosfato

trissódico presente no resíduo da lixiviação, através de uma etapa de diluição do licor a temperaturas próximas a de ebulição da solução, foi considerada imperativa para não mascarar o acompanhamento analítico da decomposição da xenotima, o qual era quantificado relacionando o teor de fósforo no concentrado com o seu respectivo teor no resíduo.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

A etapa inicial do trabalho consistiu de um mapeamento das condições de lixiviação alcalina da xenotima, cuja finalidade foi avaliar a influência dos diferentes parâmetros na eliminação do fósforo e das impurezas (principalmente da zirconita). A tabela II mostra os parâmetros adotados e as respectivas extrações de fósforo. Como pode-se verificar, as maiores extrações foram obtidas para as mais altas temperaturas de lixiviação e para as maiores concentrações de NaOH, utilizando-se uma relação molar NaOH/xenotima igual ou superior a estequiométrica.

Partindo desses resultados, realizou-se uma série de experimentos fixando-se a concentração de NaOH, visando caracterizar a influência da temperatura para diferentes tempos de lixiviação. A Figura 1 ilustra esses resultados, tendo-se fixado a concentração molar de NaOH (18M) e a relação molar NaOH/xenotima (3:1). As maiores extrações de fósforo foram obtidas a 280⁰C, sendo que a 250⁰C também obteve-se elevadas extrações, porém para tempos de lixiviação significativamente mais elevados.

Tabela II- Parâmetros adotados no mapeamento das condições de lixiviação alcalina do concentrado de xenotima e as respectivas extrações de fósforo.

Ensaio N ^o	Temp. (°C)	[NaOH]	NaOH/xenotima (molar)	tempo (min)	P ₂ O ₅ (%)
1	220	12	1,3:1	180	28,0
2	220	12	3:1	180	48,0
3	220	12	3,5:1	180	48,0
4	220	18	1,3:1	180	34,0
5	220	18	3:1	180	54,0
6	220	18	3,5:1	180	53,0
7	250	12	1,3:1	180	49,0
8	250	12	3:1	180	57,0
9	250	12	3,5:1	180	60,0
10	250	18	1,3:1	180	79,0
11	250	18	3:1	180	89,0
12	250	18	3,5:1	180	88,0

A Figura 2 ilustra a evolução das extrações de P₂O₅ com as relações molares NaOH/xenotima, para a temperatura de 250°C e duas concentrações molares de NaOH (12 e 18M). Como pode-se verificar, a extração de fósforo aumenta marcadamente com o aumento da concentração molar de NaOH, principalmente para

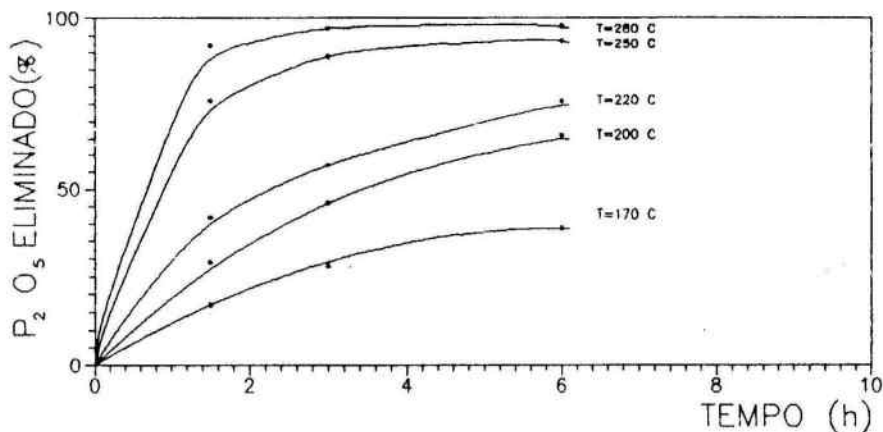


FIGURA 1 - Variação de P_2O_5 extraído com o tempo de lixiviação a 170, 200, 220, 250 e 280°C. NaOH/xenotima = 3,0:1(em moles) e [NaOH] = 18M.

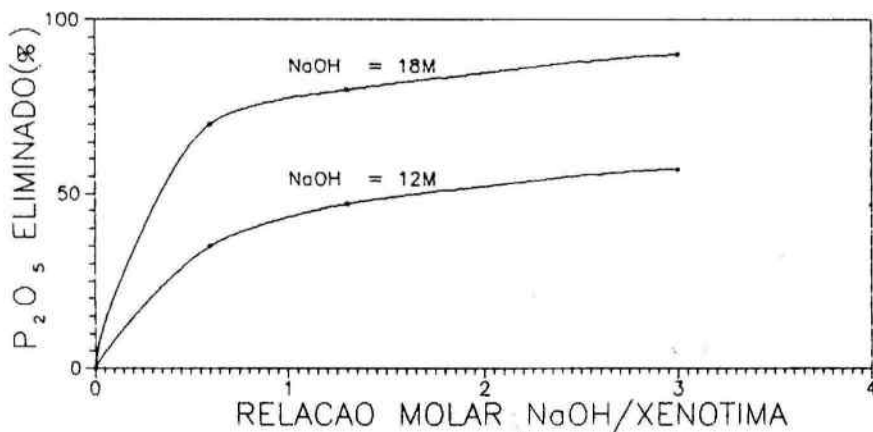


FIGURA 2 - Variação de P_2O_5 extraído com a razão ponderal NaOH/xenotima para a temperatura de 250°C e concentrações molares do reagente = 12 e 18M.

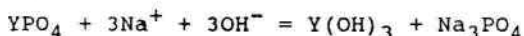
relações molares NaOH/xenotima igual ou superior a estequiométrica.

Quanto a seletividade da lixiviação, observou-se que as impurezas SiO_2 e ZrO_2 são lixiviadas mesmo em condições não apropriadas para a decomposição da xenotima. No entanto, em condições de lixiviação mais agressivas, desde que haja disponibilidade de reagente, ambas as reações deverão ocorrer, favorecendo em consequência a eliminação global das impurezas.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

A avaliação termodinâmica das reações de lixiviação dos concentrados de xenotima, foi realizada após um exaustivo trabalho de estimação de dados, para determinar os valores das energias livres de formação a diferentes temperaturas (298-573K) dos compostos YPO_4 e Na_3PO_4 . Os valores desses dados estão incluídos no Apêndice 1.

A partir da estequiometria da reação de decomposição da xenotima pelo hidróxido de sódio,



observou-se que para as temperaturas de lixiviação de 220 e 280°C e concentrações molares de NaOH entre 6 e 18M, o Na_3PO_4 e o $\text{Y}(\text{OH})_3$ são estáveis na faixa de pH superior a 11, indicando a viabilidade termodinâmica da lixiviação alcalina da xenotima. É importante salientar, que a análise termodinâmica não levou em consideração a variação dos coeficientes de atividade das

espécies iônicas com a temperatura e a concentração de NaOH.

Desde que haja disponibilidade de reagente, a temperatura de lixiviação tem um papel decisivo na taxa de extração do fósforo, como foi apresentado na figura 1. A partir desses dados, determinou-se a variação das taxas iniciais de extração de fósforo com as temperaturas de lixiviação, para a partir destas, determinar o valor da energia de ativação aparente do processo. O valor obtido de 32 kJ.mol^{-1} , indicou um possível controle misto relativo a reação de extração do fósforo.

O aumento da concentração molar de NaOH de 12 para 18 molar, para a relação molar NaOH/xenotima 3:1 a 250°C , apesar de ter promovido elevadas extrações de fósforo, pode ter alterado o grau de interação entre a solução e o sólido. Nestas condições, o aumento da concentração de NaOH e a formação de produtos sólidos na lixiviação, tenderia a promover a diminuição da relação líquido-sólido do sistema reacional, podendo de algum modo influir na fluidodinâmica do processo de lixiviação, devido ao aumento da viscosidade da polpa.

No que concerne a lixiviação das impurezas, observou-se que além do P_2O_5 , o SiO_2 e o ZrO_2 também são lixiviados. Indicações foram obtidas de que elevadas extrações de SiO_2 e de ZrO_2 são atingíveis (>80%), desde que não se procedesse a etapa de redissolução do fosfato trissódico precipitado na etapa de resfriamento do licor de lixiviação. Portanto para se obter elevadas extrações das impurezas, o procedimento experimental deverá incluir uma etapa de filtração à quente, o que tenderia a evitar por um lado a precipitação do fosfato trissódico no

interior de reator, e pelo outro minimizaria as reações de hidrólise dos silicatos e zirconatos de sódio .

CONCLUSÕES

1 - A extração do fósforo de um concentrado de xenotima só é viável em condições de lixiviação significativamente mais agressivas que para a monazita.

2 - As condições de lixiviação que promoveram a maior extração de fósforo foram as seguintes: Temperatura - 280°C ; Concentração molar de NaOH - 18M; Relação molar NaOH/xenotima - 3:1.

3 - A etapa de filtração do licor é uma etapa crítica do processo, devido a precipitação do fosfato trissódico e dos produtos de hidrólise das impurezas dissolvidas no licor.

BIBLIOGRAFIA

1. Habashi, F., Principles of Extractive Metallurgy, vol.2, Gordon & Breach, New York, 1969.
2. Fabre, F., Tognet, J.P., Magney, C., Process for Treating Rare-Earth Ores, Ausz.Eur.Patentanmeld, I, 1 Apr., 1987, 3, (14) 602-603, Patent N^o EP0216668(EUR), 8/9/1986.
3. Tognet, J.P., Processo de Obtenção e Separação de Terras Raras, I Simpósio Internacional de Minerais e Metais Estratégicos, Rio de Janeiro.

AGRADECIMENTOS

A Mineração Taboca, em especial ao Eng. Rothênio Castelo Chaves Filho, pelo fornecimento do concentrado de xenotima e pelo apoio analítico do presente trabalho.

Apêndice 1 - Dados termodinâmicos estimados de energia livre de formação do YPO_4 e do Na_3PO_4 a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	ΔG_T^0	
	YPO_4	Na_3PO_4
298	-450566	-427550
300	-450391	-426123
400	-441080	-415572
500	-431985	-404531
600	-423062	-393153