

Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Ruberlan Gomes da Silva

**PROCESSAMENTO DO LICOR SULFÚRICO DE TERRAS RARAS PARA
OBTENÇÃO DOS RESPECTIVOS CONCENTRADOS E SEPARAÇÃO DO
CÉRIO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA**

Orientador: Prof. Éder Domingos de Oliveira, PhD

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Engenharia de Sistemas em Processo

Co-orientador: Prof. Carlos Antônio de Moraes, PhD

Belo Horizonte
Agosto de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSAMENTO DO LICOR SULFÚRICO DE TERRAS RARAS PARA
OBTENÇÃO DOS RESPECTIVOS CONCENTRADOS E SEPARAÇÃO DO
CÉRIO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA**

Autor: Ruberlan Gomes da Silva

Orientador: Prof. Éder Domingos de Oliveira, PhD

Co-Orientador: Carlos Antônio de Moraes, PhD

Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de DOUTOR EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte
Agosto de 2019

S586p

Silva, Ruberlan Gomes da.

Processamento do licor sulfúrico de Terras Raras para obtenção dos respectivos concentrados e separação do Cério por oxidação térmica [recurso eletrônico] / Ruberlan Gomes da Silva. - 2019.

1 recurso online (173 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Éder Domingos de Oliveira.

Coorientador: Carlos Antônio de Moraes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexo: f.173.

Bibliografia: f. 163-172.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Oxidação - Teses. 3. Óxidos de Cério - Teses. 4. Terras Raras - Teses. I. Oliveira, Éder Domingos de. II. Moraes, Carlos Antônio de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“PROCESSAMENTO DO LICOR SULFÚRICO DE
TERRAS RARAS PARA OBTENÇÃO DOS
RESPECTIVOS CONCENTRADOS E SEPARAÇÃO DO
CÉRIO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA”**

Ruberlan Gomes da Silva

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

44ª TESE APROVADA EM 23 DE AGOSTO DE 2019 POR:

Dr. Fernando Soares Larzeiras
CDTN

Dr. José Domingos Ardisson
CDTN

Profa. Dra. Angeli de Mello Ferreira Guimarães
CEFET-MG

Prof. Dr. Afonso Henriques Martins
DEMET/UFMG

Prof. Dr. Guilherme Dias Rodrigues
DQ/UFMG

Dr. Carlos Antônio de Moraes
Coorientador - CDTN

Prof. Dr. Eder Domingos de Oliveira
Orientador - DEQ/UFMG

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Orientador:

Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Co-Orientador:

Prof. Dr. Carlos Antônio de Moraes

Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN)

Bancada Examinadora:

Profa. Dra. Angela de Mello Ferreira Guimarães (CEFET-MG)

Dr. Fernando Soares Lameiras (CDTN)

Dr. José Domingos Ardisson (CDTN)

Prof. Dr. Afonso Henriques Martins (DEMET/UFMG)

Prof. Dr. Guilherme Dias Rodrigues (DQ/UFMG)

Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira

Coordenador do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial a minha esposa Mônica Virgínia Maia Barbosa e as minhas filhas Luana Maia Barbosa Silva e Rafaela Maia Barbosa Silva, pelo apoio incondicional e por sempre estarem ao meu lado.

A VALE, em especial a Patrice Mazzoni, Keila Gonçalves e Cássia Souza, que me deram apoio e suporte no desenvolvimento desse trabalho.

A toda equipe técnica do Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) da Vale localizado no km 450 da BR 381, Santa Luzia/MG, que de forma direta ou indireta participaram desse estudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Éder Domingos de Oliveira, que teve papel fundamental no desenvolvimento do estudo.

Ao Prof. Dr. Carlos Antônio de Moraes que me ajudou bastante na construção teórica da minha tese.

A geóloga, Angela Avelar, por ter me ajudado a interpretar as difratometrias de raios X.

E, finalmente agradeço a Deus, pelas oportunidades e por estas pessoas que apareceram e fizeram diferença na minha vida.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS	6
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 – <i>Os Elementos Terras Raras</i>	8
3.2 – <i>Beneficiamento do Minério e Obtenção dos Produtos de Terras Raras</i> ..	12
3.2.1 – Beneficiamento do minério de terras raras	12
3.2.2 – Obtenção dos produtos de terras raras	14
3.3 – <i>Remoção de Impurezas de Licores</i>	28
3.4 – <i>Oxidação do Cério</i>	30
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 – <i>Reagentes</i>	37
4.2 – <i>Procedimentos Usados nos Ensaios</i>	37
4.2.1 – Purificação do licor de terras raras	42
4.2.2 – Precipitação das terras raras	45
4.2.3 – Calcinação dos oxalatos e carbonatos mistos de terra raras	49
4.2.4 – Lixiviação clorídrica dos óxidos mistos de terras raras	50
4.2.5 – Lixiviação clorídrica dos hidróxidos mistos de terras raras	51
4.3 – <i>Análise Química</i>	52
4.4 – <i>Difratometria de Raios X</i>	53
4.5 – <i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i> ..	53
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 – <i>Purificação do Licor Sulfúrico de Terras Raras</i>	54
5.1.1 – Definição da melhor condição de purificação e do reagente de neutralização	57
5.1.2 – Impacto do teor de sólidos na etapa de purificação do licor de terras raras	79
5.1.3 – Impacto da temperatura na etapa de purificação do licor de terras raras	87
5.2 – <i>Precipitação das Terras Raras</i>	95

5.2.1 – Precipitação dos oxalatos mistos de terras raras	96
5.2.2 – Precipitação dos carbonatos mistos de terras raras	104
5.2.3 – Precipitação dos hidróxidos mistos de terras raras	108
5.3 – <i>Oxidação Térmica do Cério</i>	112
5.3.1 – Análise térmica dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras	112
5.3.2 – Análise química dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras	119
5.3.3 – Oxalatos mistos de terras raras	121
5.3.4 – Oxalato de cério puro	132
5.3.5 – Carbonatos mistos de terras raras	138
5.3.6 – Carbonato de cério puro	145
5.3.7 – Avaliação das fases cristalinas por difratometria de raios X	150
5.3.8 – Hidróxidos mistos de terras raras	155
6 – CONCLUSÕES	158
7 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	160
8 – PUBLICAÇÕES ASSOCIADAS OU ESPERADAS SOBRE O TEMA	161
8.1 – <i>Publicações Associadas</i>	161
8.2 – <i>Publicações Esperadas</i>	162
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
10– APÊNDICE	173

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 – Aplicação dos elementos terras raras (%) (Curtis, 2010).....	10
Tabela 3.2 – Teores dos ETR_2O_3 , ThO_2 e UO_2 nos principais minerais de terras raras	11
Tabela 4.1 – Informações sobre os reagentes utilizados nesse estudo.....	37
Tabela 4.2 – Métodos analíticos e procedimentos usados para análises químicas das amostras líquidas.....	52
Tabela 4.3 – Métodos analíticos e procedimentos usados para análises químicas das amostras sólidas.....	53
Tabela 5.1 – Composição química do licor sulfúrico de terras raras não purificado usado nos ensaios de purificação.....	54
Tabela 5.2 – Concentrações individuais dos elementos terras raras no licor sulfúrico de terras raras não purificado (mgL^{-1})	54
Tabela 5.3 – Análise química do calcário comercial usado nos ensaios de purificação do licor sulfúrico de terras raras (% m/m)	56
Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios realizados com adição de polpa de calcário (10 ± 1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado até pH ($3,50\pm 0,20$)	58
Tabela 5.5 – Resultados dos dois ensaios realizados com adição de polpa de cal hidratada (10 ± 1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado até pH ($5,00\pm 0,20$)	60
Tabela 5.6 – Análise química dos licores de terras raras parcialmente purificado (obtido após adição de calcário até pH $3,50\pm 0,20$) e purificado (após adição de com cal hidratada até pH ($5,00\pm 0,20$))	61
Tabela 5.7 – Concentrações individuais dos elementos terras raras dos licores obtidos após purificação com polpa de calcário até pH 3,5 e depois com polpa de cal hidratada até pH 5,00 (mgL^{-1})	62

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de polpa de calcário (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado.....	66
Tabela 5.9 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de polpa de cal hidratada (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado	68
Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de polpa de óxido de magnésio (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado	69
Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de solução de hidróxido de sódio (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado	70
Tabela 5.12 – Composição química dos licores purificado obtidos com diferentes reagentes de neutralização adicionados até pH (5,00±0,02) em uma e em duas etapas de purificação	73
Tabela 5.13 – Consumos de reagentes e gerações de tortas secas obtidos dos ensaios de remoção de impurezas com adição de diferentes reagentes de neutralização	75
Tabela 5.14 – Composição química das tortas secas obtidas com diferentes reagentes e condições de neutralização do licor de terras raras não purificado	76
Tabela 5.15 – Composição química dos licores sulfúricos de terras raras não purificados obtidos com diferentes teores de sólidos e temperatura de (20±2)°C na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado	79
Tabela 5.16 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras parcialmente purificado obtidos após adição de polpa de calcário até pH (3,50±0,20)	83
Tabela 5.17 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras purificado obtidos após purificação com polpa de cal hidratada até pH (5,00±0,20)	83

Tabela 5.18 – Composição química das tortas secas obtidas após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes teores de sólidos e temperatura de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ com adição de polpa de calcário $10\pm 1\%$ m/m até pH $(3,50\pm 0,20)$ (% m/m)	84
Tabela 5.19 – Composição química das tortas secas s obtidas após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes teores de sólidos e na temperatura de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ com adição de polpa de cal hidratada $10\pm 1\%$ m/m até pH $(5,00\pm 0,20)$ (% m/m)	85
Tabela 5.20 – Geração de torta seca e consumos dos reagentes obtidos nos ensaios de purificação do licor de terras raras não purificado produzidos com diferentes teores de sólidos e temperatura de 20°C após adição de calcário até pH $(3,50\pm 0,20)$ e de depois com dosagem de cal hidratada até pH $(5,00\pm 0,20)$	86
Tabela 5.21 – Composição química dos licores sulfúricos de terras raras não purificados obtidos com diferentes temperaturas e teor de sólidos de $10\pm 1\%$ m/m.....	87
Tabela 5.22 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras obtidos em diferentes temperaturas e após purificação com polpa de calcário até pH $(3,50\pm 0,20)$	91
Tabela 5.23 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras obtidos em diferentes temperaturas e após purificação com polpa de cal hidratada até pH $(5,00\pm 0,20)$	91
Tabela 5.24 – Composição química das tortas secas obtida após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes temperaturas na etapa de lixiviação com adição de polpa de calcário $(10\pm 1)\%$ m/m até pH $(3,50\pm 0,20)$ (% m/m)	92
Tabela 5.25 – Composição química das tortas secas obtidas após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes temperaturas na etapa de lixiviação com adição de polpa de cal hidratada $(10\pm 1)\%$ m/m até pH $(5,00\pm 0,20)$	93

Tabela 5.26 – Geração das tortas secas e consumos dos reagentes obtidos nos ensaios de purificação em duas etapas consecutivas do licor de terras raras obtidos com diferentes teores de sólidos de $(10\pm 1)\%$ m/m e temperaturas de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, $(45\pm 2)^\circ\text{C}$ e $(70\pm 2)^\circ\text{C}$ na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado	94
Tabela 5.27 – Composição química, densidade e pH do licor sulfúrico de terras raras purificado usados nos ensaios de precipitação das terras raras	95
Tabela 5.28 – Concentrações dos elementos terras raras individuais no licor purificado usados nos ensaios de precipitação das terras raras (mgL^{-1}).....	96
Tabela 5.29 – Razões em massa das terras raras individuais/ETRs no licor sulfúrico de terras raras purificado usado nos ensaios de precipitação das terras raras (% m/m)	96
Tabela 5.30 – Resultados dos cinco ensaios de precipitação das terras raras do licor purificado com diferentes dosagens de ácido oxálico e temperaturas....	98
Tabela 5.31 – Composição química dos óxidos mistos de terras raras obtidos nas calcinações dos respectivos oxalatos mistos de terras raras	100
Tabela 5.32 – Resultados dos ensaios de precipitação das terras raras com diferentes dosagens de carbonato de sódio e temperatura de precipitação de $(60\pm 2)^\circ\text{C}$	104
Tabela 5.33 – Composição química dos carbonatos mistos de terras raras obtidos nos ensaios de com diferentes dosagens de carbonato de sódio e temperatura de precipitação de $(60\pm 2)^\circ\text{C}$	105
Tabela 5.34 – Análise química do licor clorídrico de terras raras usado no ensaio de precipitação com solução de NaOH.....	109
Tabela 5.35 – Concentrações dos elementos terras raras individuais no licor clorídrico de terras raras usado no ensaio de precipitação com solução de NaOH (mgL^{-1}).....	109
Tabela 5.36 – Resultados do ensaio de precipitação das terras raras do licor clorídrico com solução de NaOH.....	110

Tabela 5.37 – Análise química do filtrado após precipitação das terras raras com NaOH	110
Tabela 5.38 – Composição química dos hidróxidos misto de terras raras obtidos após precipitação das terras raras com NaOH (% m/m)	110
Tabela 5.39 – Proporções em massa dos elementos terras raras individuais/ETRs nos hidróxidos mistos de terras raras (% m/m)	110
Tabela 5.40 – Análise químicas dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras (% m/m).....	119
Tabela 5.41 – Razões mássicas elementos terras raras individuais/ETR nos oxalatos e nos carbonatos mistos de terras raras (% m/m)	120
Tabela 5.42 – Resultados dos ensaios de calcinação dos oxalatos mistos de terras raras realizados em mufla e análises química dos respectivos produtos das calcinações.....	123
Tabela 5.43 – Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras realizados em mufla e obtidos em várias temperaturas e tempos de residência.....	128
Tabela 5.44 – Composições da torta seca obtida após lixiviação do produto da calcinação dos oxalatos mistos de terras raras na temperatura de (450±2)°C e tempo de residência de 1 hora com solução de HCl 37% m/m	130
Tabela 5.45 – Extrações de La, Ce, Pr e Nd obtidas nos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras realizados em mufla em várias temperaturas e tempos de residência (% m/m)	132
Tabela 5.46 – Resultados dos ensaios de calcinação do oxalato de cério puro em mufla em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora e análises química dos respectivos produtos das calcinações	132
Tabela 5.47 – Resultados dos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro obtidos em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 h com solução de HCl 37% m/m.....	136

Tabela 5.48 – Análise químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro em diferentes temperaturas e tempos de residência de 1 hora.....	137
Tabela 5.49 – Resultados dos ensaios de calcinação dos carbonatos mistos de terras raras em mufla na temperatura de $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora.....	139
Tabela 5.50 – Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras realizados em mufla na temperatura de $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora.....	142
Tabela 5.51 – Análise químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras	143
Tabela 5.52 – Razões mássicas elementos terras raras individuais/ETRs nos licores clorídrico de terras raras obtidos com os diferentes produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras (% m/m).....	143
Tabela 5.53 – Composições das tortas secas obtidas após lixiviação dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras obtidos na temperatura de 1100°C e tempo de residência de 1h com solução de HCl 37% m/m.....	144
Tabela 5.54 – Resultados dos ensaios de calcinação do carbonato de cério puro em mufla em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora.....	145
Tabela 5.55 – Resultados dos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 h com solução de HCl 37% m/m.....	148
Tabela 5.56 – Análise químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro em diferentes temperaturas e tempos de residência de 1 hora.....	149
Tabela 5.57 – Perda de ácido clorídrico por vaporização nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em diferentes temperatura e tempos de residência de 1 hora.....	150

Tabela 5.58 – Composições dos sólidos obtidos após lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora com solução de HCl 37% m/m.....	150
Tabela 5.59 – Análise química do licor clorídrico de terras raras obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 mol.L ⁻¹	155
Tabela 5.60 – Concentrações dos elementos terras raras individuais no licor clorídrico obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 mol ⁻¹ (mgL ⁻¹)	155
Tabela 5.61 – Composição química do óxido de cério hidratado seco obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 molL ⁻¹ (% m/m)	156
Tabela 5.62 – Proporções em massa das terras raras individuais no óxido de cério hidratado obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 molL ⁻¹ (% m/m)	156
Tabela 5.63 – Estimativa da composição do óxido de cério com eliminação de toda água de cristalização (%m/m)	157
Tabela 5.64 – Resultado do ensaio de lixiviação clorídrica dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 molL ⁻¹	157

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Honaker et al. (2018) para extração de terras raras do carvão	14
Figura 3.2 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por KUMARI et al. (2015b)	21
Figura 3.3 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Sadri et al. (2017)	24
Figura 3.4 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Beltrani et al. (2015)	27
Figura 3.5 – Diagrama de blocos do procedimento usado por Yanhui et al., 2012	36
Figura 4.1 – Diagrama de blocos com os estudos realizados a partir do licor de terras raras não purificado.....	41
Figura 4.2 – Diagrama de blocos com os estudos realizados com oxalato e carbonato de cério puro.....	42
Figura 4.3 – Diagrama de blocos para as etapas de purificação do licor sulfúrico de terras raras em uma única etapa.....	43
Figura 4.4 – Diagrama de blocos para as etapas de purificação do licor sulfúrico de terras raras em duas etapas consecutivas	43
Figura 4.5 – Curva de solubilidade do ácido oxálico em água (Dean, 1972).....	46
Figura 4.6 – Curva de solubilidade do carbonato de sódio em água (Dean, 1972)	47
Figura 4.7 – Diagrama de blocos com as etapas da precipitação das terras raras a partir do licor sulfúrico de terras raras purificado	47
Figura 4.8 – Diagrama de blocos com as etapas da precipitação das terras raras do licor clorídrico.....	49
Figura 4.9 – Diagrama de blocos do procedimento usado nos ensaios de calcinação dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras.....	50

Figura 4.10 – Diagrama de blocos do procedimento usado nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações com solução de HCl 37% m/m	51
Figura 4.11 – Diagrama de blocos do procedimento usado no ensaio de lixiviação com solução de HCl dos hidróxidos mistos de terras raras	52
Figura 5.1 – Recuperações dos ETR_2O_3 e razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 no licor não purificado, no licor parcialmente purificado e no licor purificado	64
Figura 5.2 – Recuperações dos ETR_2O_3 e razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 nos licores purificados obtidos em duas etapas consecutivas de purificação (adição de calcário até pH 3,5 e adição de cal hidratada até pH 5,0) e em uma etapa até pH 5,0 com adição calcário, cal hidratada, óxido de magnésio ou hidróxido de sódio	72
Figura 5.3 – Difrações de raios X das tortas secas geradas em diferentes condições de purificação do licor sulfúrico de terras raras	78
Figura 5.4 – Recuperações dos ETR_2O_3 (a) e razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 nos licores ((b), (c), (d), (e) e (f)) obtidos com diferentes teores de sólidos na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado e após purificação em duas etapas consecutivas na temperatura de 20°C	81
Figura 5.5 – Recuperações dos ETR_2O_3 (a) e razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 (b a f) nos licores de terras raras obtidos com 10% de sólidos na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado a após serem purificados em duas etapas consecutivas com adição de CaCO_3 até pH 3,50 e depois com polpa de Ca(OH)_2 até pH 5,00 em diferentes temperaturas...	88
Figura 5.6 – Variação do pH e Eh durante a precipitação das terras raras com solução de ácido oxálico.....	101
Figura 5.7 – Diagrama de Pourbaix para o Mn-H ₂ O.....	103
Figura 5.8 – Variação do pH do licor purificado durante a precipitação das terras raras com dosagem de solução de carbonato de sódio	106
Figura 5.9 – Variação do Eh durante a precipitação das terras raras do licor purificado com dosagem de solução de carbonato de sódio.....	107

Figura 5.10 – Termogravimetria dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro.....	113
Figura 5.11 – Termogravimetria derivada ou DTG das amostras dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro	113
Figura 5.12 – DTA dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro	114
Figura 5.13 – Termogravimetria dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro.....	116
Figura 5.14 – Termogravimetria derivada ou DTG das amostras dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro	117
Figura 5.15 – DTA dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro	117
Figura 5.16 – Difractometria de raios X do CeO ₂ padrão (99,9 % m/m), dos oxalatos mistos de terras raras e dos produtos das calcinações obtidos em mufla a partir dos oxalatos mistos de terras raras nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 1 hora.....	125
Figura 5.17 – Difractometria de raios X CeO ₂ padrão (99,9 % m/m), dos oxalatos mistos de terras raras e dos produtos das calcinações obtidos em mufla a partir dos oxalatos mistos de terras raras em mufla nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 4 horas.....	126
Figura 5.18 – Difractogramas do CeO ₂ padrão (99,9% m/m), do oxalato de cério puro e dos produtos das calcinações em mufla do oxalato de cério puro obtidos em mufla nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 1 hora	134
Figura 5.19 – Difractometria de raios X da amostra padrão de CeO ₂ , dos carbonatos mistos de terras raras e do produto da calcinação dos carbonatos mistos de terras raras em mufla na temperatura de 1100 por 1 hora	141
Figura 5.20 – Difractometria de raios X da amostra padrão CeO ₂ , do carbonato de cério puro e dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em mufla nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 1 hora	147

Figura 5.21 – Difrações de raios X da amostra padrão CeO_2 , dos produtos das calcinações em mufla do oxalato de cério puro, do carbonato de cério III puro, dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras na temperatura de $(1100\pm 5)^\circ\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora151

Figura 5.22 – Difrações de raios X da amostra padrão CeO_2 , dos produtos das calcinações em mufla do oxalato de cério puro, do carbonato de cério puro, dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras na temperatura de $(1100\pm 5)^\circ\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora, ZOOM (30° a 40° 2θ) ...153

LISTA DE SIGLAS

ETRs	Elementos terras raras
ETRLs	Grupos dos elementos terras raras leves (La, Ce, Pr e Nd)
ETRP _s	Grupos dos elementos terras raras pesadas (Tb ao Lu, Y e Sc)
ETR ₂ (SO ₄) ₃	Sulfatos mistos de terras raras
ETRPO ₄	Fosfatos mistos de terras raras
ETR(OH) ₃	Hidróxidos mistos de terras raras
ETR ₂ O ₃	Óxidos mistos de terras raras
ETRCI ₃	Cloretos mistos de terras raras
(ETR) ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .xH ₂ O	Oxalatos mistos de terras raras hidratado
(ETR) ₂ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O	Carbonatos mistos de terras raras hidratado
ETRCO ₃ F	Flúor carbonato de terras raras
F	Constante de Faraday (96500 C/mol)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IX	<i>Ion Exchange</i>
K _{ps}	Produto de solubilidade
LCD	<i>Liquid Cristal Display</i>
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
NaETR(SO ₄) ₂	Sulfato duplo de sódio e elementos terras raras
PF	Perda ao fogo
ppm	parte por milhão
SEG	Grupo com as iniciais dos elementos terras raras Samário, Európio e Gadolínio.
SX	<i>Solvent Extraction</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
u.m.a.	Unidade de Massa Atômica
NiMH	Bateria recarregável onde M igual a ETRs, Fe ou Co.

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar, em escala de laboratório, a separação do cério dos demais ETRs (Elementos Terras Raras) por meio do tratamento térmico dos diferentes concentrados mistos de terras raras (oxalatos, carbonatos e hidróxidos) e lixiviação com solução de ácido clorídrico dos respectivos produtos das calcinações. Os concentrados mistos de terras raras foram obtidos a partir de um licor sulfúrico não purificado gerado pelo processamento piro-hidrometalúrgico do minério extraído de uma mina de fosfato em operação no Brasil. A análise química desse licor apresentou as seguintes concentrações: $3,74 \text{ gL}^{-1}$ de ETR^{3+} , $2,91 \text{ gL}^{-1}$ de Fe^{3+} , $1,61 \text{ gL}^{-1}$ de PO_4^{3-} , $8,74 \text{ mgL}^{-1}$ de Th^{4+} , $0,42 \text{ gL}^{-1}$ de Al^{3+} , $3,41 \text{ mgL}^{-1}$ de UO_2^{2+} , $16,9 \text{ gL}^{-1}$ de SO_4^{2-} , $0,89 \text{ gL}^{-1}$ de Ca^{2+} , $0,94 \text{ gL}^{-1}$ de Mn^{2+} e $0,41 \text{ gL}^{-1}$ de Mg^{2+} . A melhor condição de purificação do licor sulfúrico de terras raras foi obtida em duas etapas consecutivas: primeira com adição de polpa de calcário 10% m/m até pH igual a 3,50 e a segunda com dosagem de polpa de cal hidratada 10% m/m até pH igual a 5,00. Seguindo-se esse procedimento, a perda em massa dos ETRs foi de apenas 4,0%, houve remoção completa dos íons Fe^{3+} , PO_4^{3-} e Th^{4+} e reduções de 99%, 87% e 37%, respectivamente, nas concentrações dos íons Al^{3+} , UO_2^{2+} e SO_4^{2-} . A análise química do licor sulfúrico de terras raras purificado apresentou as seguintes concentrações: $3,39 \text{ gL}^{-1}$ de ETR^{3+} , $4,55 \text{ mgL}^{-1}$ de Al^{3+} , $0,44 \text{ mgL}^{-1}$ de UO_2^{2+} , $10,5 \text{ gL}^{-1}$ de SO_4^{2-} , $1,04 \text{ gL}^{-1}$ de Ca^{2+} , $0,94 \text{ gL}^{-1}$ de Mn^{2+} e $0,46 \text{ gL}^{-1}$ de Mg^{2+} . Esse licor foi usado na obtenção dos oxalatos, carbonatos e hidróxidos mistos de terras raras. Os óxidos mistos de terras raras, obtidos a partir da calcinação dos respectivos oxalatos mistos, apresentaram teores de ETR_2O_3 (Óxidos de Terras Raras) de 99,1% m/m (alta pureza) e a melhor condição de precipitação ocorreu com dosagem estequiométrica de ácido oxálico e temperatura de 60°C . Os carbonatos mistos de terras raras apresentaram pureza de 94,0% e teores de ETR_2O_3 de 68,8% m/m e a melhor condição de precipitação ocorreu também com dosagem estequiométrica de carbonato de sódio e na temperatura de 60°C . Os hidróxidos mistos de terras raras apresentaram pureza de 99,7% e teores de ETR_2O_3 de 76,6% m/m, sendo a precipitação realizada a 20°C e com adição de 10% a mais que a dosagem estequiométrica de hidróxido de sódio. Os resultados das análises químicas e das difratometrias de raios X dos produtos das calcinações, obtidos após a calcinação a 1100°C em mufla do oxalato do cério puro e

do carbonato de cério puro, mostraram a formação dos respectivos óxidos de cério IV (CeO_2), os quais não foram solubilizados em solução de ácido clorídrico 37% m/m ou 12 molL^{-1} (razão sólido/líquido do 1:4, temperatura de 90°C e agitação por 2 horas). As calcinações em mufla dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras somente foram completas também na temperatura de 1100°C . As difratometrias de raios X mostraram que ocorreu a formação de uma mistura dos óxidos Ce_2O_3 e CeO_2 , representado pelo Ce_4O_7 , na estrutura cristalina dos óxidos mistos de terras raras obtidos a partir da decomposição térmica completa dos oxalatos mistos, enquanto que foi formado um óxido de cério e neodímio, identificado como $\text{Ce}_{0,60}\text{Nd}_{0,40}\text{O}_{1,80}$ ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, com x igual a 0,40), após a decomposição térmica completa dos carbonatos mistos de terras raras. O cério presente na composição dos óxidos mistos de terras raras, obtidos a partir dos oxalatos mistos, foi completamente solubilizado em solução de HCl 37% m/m (razão sólido/líquido do 1:4, temperatura de 90°C e agitação por 2 horas). Enquanto que o cério presente na composição dos óxidos mistos de terras raras, gerados a partir dos carbonatos mistos, não solubilizou com solução de HCl 37% m/m razão sólido/líquido do 1:4, temperatura de 90°C e agitação por 2 horas). Como descrito na literatura, o cério contido nos hidróxidos mistos de terras raras não foi lixiviado em uma condição mais branda que a descrita anteriormente (solução de HCl 2 molL^{-1} , razão sólido/líquido do 1:4, temperatura de 20°C e agitação por 2 horas).

Palavras-chave: Licor sulfúrico; Terras Raras; Oxidação Térmica; Cério.

ABSTRACT

The aims of this work were to understand the thermal oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} presented in the composition of mixed rare earth oxalates or carbonates. For this, it was carried out analyses of X-ray diffractions and HCl leaching of the mixed rare earth oxides obtained by calcination of the respective mixed rare earth oxalates or carbonates in a muffle in different conditions. In this work, it was used a sample of rare earth ore collected in a phosphate mine located in Brazil. A non-purified rare earth liquor was generated by application of pyro-hydrometallurgical process route to extract selectively the REEs (Rare Earth Elements) from the rare earth ore. The chemical analyses of non-purified rare earth liquor presented the following concentrations: 3.74 gL^{-1} of REE^{3+} , 2.91 gL^{-1} of Fe^{3+} , 1.61 gL^{-1} of PO_4^{3-} , 8.74 mgL^{-1} of Th^{4+} , 0.42 gL^{-1} of Al^{3+} , 3.41 mgL^{-1} of UO_2^{2+} , 16.9 gL^{-1} of SO_4^{2-} , 0.89 gL^{-1} of Ca^{2+} , 0.94 gL^{-1} of Mn^{2+} and 0.41 gL^{-1} of Mg^{2+} . The most efficient procedure to purify the rare earth liquor was in two consecutive steps by rising the pH, first by addition of limestone pulp 10% m/m up to a pH of 3.50, following by a filtration to remove the solid residue, and second by addition of lime pulp 10% m/m to the filtrate up to a pH of 5.00, with another filtration to remove the second solid residue. Following this procedure, the REOs (Rare Earth Oxides) losses were only of 4.0% m/m, all Fe^{3+} , PO_4^{3-} and Th^{4+} ions were removed and there was reduction of 99%, 87% and 37% in the Al^{3+} , UO_2^{2+} and SO_4^{2-} concentrations, respectively. The chemical analyses of purified rare earth liquor presented the following concentrations: 3.39 gL^{-1} of REE^{3+} , 4.55 mgL^{-1} of Al^{3+} , 0.44 mgL^{-1} of UO_2^{2+} , 10.5 gL^{-1} of SO_4^{2-} , 1.04 gL^{-1} of Ca^{2+} , 0.94 gL^{-1} of Mn^{2+} and 0.46 gL^{-1} of Mg^{2+} . This liquor was used to generate the mixed rare earth oxalates, carbonates and hydroxides. The mixed rare earth oxides, obtained by calcination in a muffle of the mixed rare earth oxalates at 1100°C , contained a REOs content of 99.1% w/w (high purity) and with the lowest impurities content. The best condition was the stoichiometric dosage of oxalic acid and temperature of 60°C . The mixed rare earth carbonates presented a purity of 94.0% and a REOs content of 68.8% w/w. In the same way, the best condition was with the stoichiometric dosage of sodium carbonate and temperature of 60°C . The mixed rare earth hydroxides presented a purity of 99.7% and a REOs content of 76.6% w/w, being precipitated at 20°C and adding 10% above the stoichiometric dosage of NaOH. Like what was checked in the literature, it was possible

to fix 94% of cerium presented in the composition of mixed rare earth hydroxides by drying at 160°C per 4 hours in a muffle with air circulation. The dried mixed rare earth hydroxides were leached with HCl solution 2 molL⁻¹ at room temperature (20°C) and it was generated a cerium concentrate (CeO₂.1.2H₂O) with REOs content of 76.6%, containing 31% w/w of others rare earth elements and only 0.27% w/w of sulfate. The complete calcination of mixed rare earth oxalates and mixed rare earth carbonates were achieved at temperature do 1100°C in a muffle. The x-ray diffraction of the product from the calcination of mixed rare earth oxalates at 1100°C showed that it was a mixture of Ce₂O₃ and CeO₂, represented by Ce₄O₇. On the other hand, it was formed an intermediate crystalline structure between Ce₄O₇ and CeO₂ in the oxides obtained by calcination of mixed rare earth carbonates calcined in the muffle at 1100°C, which one was identified as Ce_{0,60}Nd_{0,40}O_{1,80} (Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}, with x=0,40). The Ce₄O₇ was completely dissolved by a solution of HCl 37% w/w (12 molL⁻¹), temperature of 90°C and 2 hours stirring, whereas the Ce_{0,60}Nd_{0,40}O_{1,80} was not solubilized in the same hydrochloric acid leaching condition. The chemical analyses and the x-ray diffractions of the cerium oxides, obtained by calcination in a muffle of pure cerium oxalate and pure cerium carbonate at 1100°C, showed the formation of the crystalline structures identified as CeO₂. Like it was expected, the CeO₂ was not dissolved in the same hydrochloric acid leaching condition.

Kew-words: Sulphuric Liquor, Rare Earth Elements, Thermal Oxidation, Cerium.

1 – INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) compreendem um grupo de 17 elementos químicos da tabela periódica que incluem a série dos lantanídeos (La ao Lu ou 15 elementos), ítrio (Y) e escândio (Sc) (Morais e Abreu, 2010; Tassinari, 2001). Os ETRs são bastante usados na fabricação de turbinas eólicas, carros híbridos, telas LCD (*Liquid Cristal Display*), dispositivos para aplicação em energia nuclear e supercondutores de energia elétrica. Em consequência disso apresentam demanda industrial crescente (Martins e Isolani, 2005; Gupta e Krishnamurthy, 2005; Abreu e Moraes, 2014). Conforme Binnemants et al. (2013), o consumo de produtos contendo os ETRs está aumentando consideravelmente. Estão sendo usados na fabricação de fontes energéticas com baixa emissão de gases contendo carbono (responsáveis pelo efeito estufa), além de serem empregados na produção de ímãs magnéticos, lâmpadas fluorescentes, baterias recarregáveis (NiMH, onde Ni é níquel, M é ETRs ou Co e H hidreto), catalisadores e outras aplicações. O aumento da popularidade e consequente uso de carros híbridos e elétricos, turbinas eólicas e lâmpadas fluorescentes compactas está provocando um aumento considerável no consumo dos ETRs. A China em 2018 estava produzindo 90% de todas as terras raras, embora possua menos de 40% da reserva mundial provada. A China tem domínio das etapas de extração dos ETRs do minério e separação (individuais ou em grupos específicos) dos ETRs presentes nos licores de terras raras, usando as técnicas de extração por solvente (SX, *Solvent Extraction*) ou resinas de troca iônica (IX, *Ion Exchange*). A produção de ímãs e lâmpadas fluorescentes, a partir dos ETRs, também é dominada por esse país.

Os licores de terras raras processados em unidades de SX ou IX são produzidos a partir de concentrados mistos de terras raras e esses precisam conter baixas concentrações de impurezas (Fe, Al, Mn, U, Th, sulfato, fosfato, etc....) para evitar o baixo desempenho operacional dessa etapa industrial de processamento (Panda et al., 2016) e permitir a obtenção de produtos de alta pureza. Os termos concentrados mistos de terras raras englobam os oxalatos, carbonatos, hidróxidos de terras raras ou sulfato duplo de sódio e terras raras. Os reagentes mais usados em escala industrial para obtenção dos concentrados mistos de terras raras são o

ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), com geração dos oxalatos mistos de terras raras ($\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), e o carbonato de sódio (Na_2CO_3), com obtenção dos carbonatos mistos de terras raras ($\text{ETR}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Os oxalatos mistos de terras raras são decompostos termicamente para geração dos óxidos mistos de terras raras (ETR_2O_3). Outra forma muito comum de precipitação das terras raras é como sulfato duplo de sódio e terras raras hidratado ($\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a partir dos usos dos reagentes sulfato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl) ou hidróxido de sódio (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Abreu e Morais, 2009; Silva et al., 2018a). O sulfato duplo de sódio e terras raras pode ser convertido posteriormente em hidróxidos mistos de terras raras hidratado ($\text{ETR}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) com o uso de soda cáustica (NaOH) (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Abreu e Morais, 2009; Silva et al., 2018a). Os óxidos, carbonatos e hidróxidos mistos de terras raras são posteriormente lixiviados com ácido clorídrico ou nítrico para geração do licor clorídrico ou do licor nítrico de terras raras para serem processados nas unidades de SX e IX (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).

Os principais minerais portadores dos ETRs e explorados mundialmente são a bastnaesita ($\text{ETR}\text{CO}_3\text{F}$), monazita (ETRPO_4) e xenotima (YPO_4) (Binnemans et al., 2013; Parker e Baroch, 1971; Morais e Ciminelli, 2004). Entre esses minerais, os mais utilizados industrialmente são a bastnaesita e a monazita (McNeice e Ghahreman, 2017). Esses minerais estão geralmente finamente ($<20 \mu\text{m}$) associados aos minerais portadores de impurezas tais como: P, Fe, Al, Th, U, Si, Ca, Mg, F e Cl (Tassinari, 2001; Testa et al., 2016; Teixeira et al., 2019). As razões em massa La/ETRs e Ce/ETRs nesses minerais variam respectivamente entre 20% a 30% m/m e entre 45% a 55% m/m (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015). O aumento do consumo dos sais e óxidos dos demais ETRs pertencentes aos grupos SEG (iniciais dos elementos químicos Samário, Európio e Gadolínio) e ETRPs (Elementos Terras Raras Pesadas, incluindo Tb ao Lu, Y e Sc) implica em larga produção dos produtos contendo lantânio e cério, devido as menores proporções em massa dos elementos terras raras dos grupos SEG e ETRPs nas composições dos principais minerais usados em escala industrial. O aumento do consumo dos produtos contendo os elementos terras raras dos grupos SEG e ETRPs, faz com que os preços dos produtos contendo La e Ce sejam significativamente reduzidos devido

a menor demanda e maior oferta dos mesmos no mercado (Zeph, 2016). Por exemplo, a produção de 1 tonelada de óxido de európio (Eu_2O_3) a partir da bastnaesita requer o processamento de aproximadamente 450 toneladas de óxido de cério (CeO_2) (McNeice e Ghahreman, 2017; Dan et al., 2014). Adicionalmente, a remoção seletiva do cério é importante porque reduz o volume de licor de terras raras a ser processado na unidade industrial de extração por solvente (McNeice e Ghahreman, 2017). Outro motivo para a separação do cério é o fato de que muitas de suas aplicações industriais, tais como como catalisador automotivo, polimento, etc., requerem um produto contendo cério com alto grau de pureza para ser usado na fabricação de catalisadores para automóveis (Binnemans et al., 2013; Lucas et al., 2015). Portanto, a separação antecipada do cério pode beneficiar duas vezes o processo de produção de terras raras: reduzindo o volume de licor processado na planta de SX e permitindo a obtenção de um concentrado de cério com qualidade adequada para ser comercializado.

Vários métodos têm sido propostos baseado na facilidade de oxidação dos íons Ce^{3+} para íons Ce^{4+} (Abrão, 1994; Gupta e Krishnamurthy, 2005), já que as propriedades químicas e físicas dos íons Ce^{4+} são diferentes dos demais ETRs, cuja valência é 3+ (ETRs^{3+}). Os íons Ce^{4+} apresentam baixa solubilidade em soluções de ácidos minerais, facilitando a sua separação dos demais (McNeice e Ghahreman, 2017). Por exemplo, a separação do cério a partir do minério extraído da mina de *Mountain Pass*, localizada nos Estados Unidos, envolve o uso da rota de processo da *Molycorp* (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Parker e Baroch, 1971), que consiste na calcinação do concentrado misto de terras raras, obtido da flotação do minério de bastnaesita (ETRCO_3F), na temperatura de 620°C , para decomposição térmica dos carbonatos na presença de ar e oxidação dos íons Ce^{3+} para íons Ce^{4+} , seguido da lixiviação dos demais ETRs trivalentes com solução de ácido clorídrico 30% m/m. O cério não é lixiviado. Assim, é produzido um sólido rico em CeO_2 e um licor clorídrico de terras raras com baixa concentração de cério, que é usado na unidade de extração por solvente para separação dos demais elementos terras raras (McNeice e Ghahreman, 2017). Várias alternativas têm sido avaliadas com objetivo de remover o cério do circuito de produção dos sais e óxidos de terras raras, sendo a mais usada em escala industrial, a oxidação térmica do cério presente na composição dos

carbonatos ou hidróxidos mistos de terras raras. Há pouco estudos no meio científico envolvendo o entendimento da fixação térmica do cério presente nas composições dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras. Diferentemente, há vários estudos relacionados a fixação térmica do cério em meio básico ou a partir dos hidróxidos mistos de terras raras (Abreu e Morais, 2002; Morais et al., 2003; Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).

Os concentrados mistos de terras raras usados nesse estudo foram gerados a partir de licor sulfúrico contendo em sua composição as impurezas: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , SO_4^{2-} , F^- e PO_4^{3-} e pH inicial de 1,8. A obtenção desse licor foi realizada a partir do minério de terras raras obtido em uma mina de fosfato em operação no Brasil. Esse minério continha monazita como principal mineral portador dos ETRs que estava finamente ($<20 \mu\text{m}$) associado aos outros minerais portadores das impurezas Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Th, U, F e P. Com objetivo de obter concentrados mistos de terras raras de alta pureza, a remoção seletiva das impurezas ou a redução das suas concentrações no licor sulfúrico foram avaliadas com o uso dos diferentes reagentes: CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO ou NaOH em uma etapa (direta) de purificação com aumento do pH até $(5,00 \pm 0,20)$ e em duas etapas consecutivas de purificação (pH igual a 1,80 até pH igual a $3,50 \pm 0,20$ e depois de pH igual a 3,5 até pH igual a $5,00 \pm 0,20$). A remoção seletiva de impurezas teve como objetivo minimizar a perdas dos ETRs por arraste ou por coprecipitação.

Os produtos das calcinações obtidos após tratamento térmico dos diferentes concentrados mistos de terras raras tiveram suas composições químicas determinadas, foram caracterizados por difratometria de raios X e posteriormente foram lixiviados com soluções de ácido clorídrico 37% m/m (12 molL^{-1}). Os produtos das lixiviações e os licores clorídricos de terras raras foram analisados e os resultados foram usados para o entendimento da fixação térmica do cério.

Os sais oxalato de cério III puro e carbonato de cério III puro, obtidos comercialmente, foram usados nesse estudo para comparação com os resultados alcançados a partir dos ensaios realizados com os concentrados mistos de terras raras (oxalatos, carbonatos e hidróxidos).

Como base no que foi descrito acima, esse estudo foi dividido nas seguintes etapas: (i) remoção e/ou redução seletiva das concentrações das impurezas no licor sulfúrico de terras raras, (ii) avaliação das melhores condições de precipitação das terras raras para geração dos diferentes concentrados mistos de terras raras (oxalatos, carbonatos e hidróxidos) de alta pureza e finalmente o (iii) entendimento da fixação térmica do cério presente na composição dos diferentes concentrados mistos de terras raras.

2 – OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS

O presente estudo tem como objetivo avaliar, em escala de laboratório, a separação do cério dos demais ETRs a partir do tratamento térmico dos diferentes concentrados mistos de terras raras (oxalatos, carbonatos e hidróxidos) e lixiviação dos respectivos produtos das calcinações com solução de ácido clorídrico.

A metodologia de busca e o tratamento do problema descrito nesse estudo tiveram os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação em escala de laboratório da condição mais adequada para remoção seletiva das impurezas ou reduções das suas concentrações no licor sulfúrico de terras raras. Nessa etapa, foi produzido o licor sulfúrico de terras raras purificado;
- Avaliação em escala de laboratório das melhores condições para obtenção dos concentrados mistos de terras raras a partir do licor sulfúrico de terras raras purificado usando como reagentes o ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), para obtenção dos oxalatos mistos de terras raras, e o carbonato de sódio (Na_2CO_3), para obtenção dos carbonatos mistos de terras raras. Foi obtido os hidróxidos mistos de terras raras a partir de um licor clorídrico de terras raras usando como reagente o hidróxido de sódio.
- Avaliação da oxidação térmica dos íons Ce III para íons Ce IV a partir do tratamento térmico em mufla ou em estufa dos oxalatos, carbonatos e hidróxidos mistos de terras raras e lixiviação dos respectivos hidróxidos mistos e óxidos mistos como solução de ácido clorídrico 2 molL^{-1} ou 37% m/m (12 molL^{-1}), respectivamente.

O alcance dos objetivos desse estudo permitirá o entendimento do impacto das concentrações dos ETRs e das impurezas, além da temperatura, na etapa de purificação do licor sulfúrico de terras raras em diferentes condições: em uma única etapa de aumento do pH do licor (direta) ou em duas etapas consecutivas de

aumento de pH. Foram avaliados os reagentes de neutralização CaCO_3 , Ca(OH)_2 , MgO e NaOH . Além disso, este estudo fornece informações relevantes sobre as condições de precipitação (temperatura e consumo de reagentes) e pureza dos concentrados mistos de terras raras (oxalatos e carbonatos) obtidos a partir do licor sulfúrico de terras raras purificado. Finalmente, os resultados dos ensaios de secagem ou calcinação dos concentrados mistos de terras raras e dos reagentes puros (oxalato de cério III e carbonato de cério III), além dos obtidos pela lixiviação com solução de HCl dos produtos gerados após os tratamentos térmicos, fornecerão dados importantes para a ciência para o entendimento da fixação térmica do cério presentes nas composições dos diferentes concentrados mistos de terras raras.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Os Elementos Terras Raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomendou usar a expressão “metais terras raras” para os elementos Sc, Y, La até Lu (Abrão, 1994). O termo série do lantânio (lantanídeos) foi reservado para os 15 elementos com número atômicos de 57 a 71 u.m.a. (La e Lu). Apesar do escândio apresentar um comportamento diferente dos demais elementos terras raras (ETRs), a sua inclusão na série se dá pelo fato de geralmente apresentar-se na forma trivalente (Sc^{3+}), com raio iônico de $0,81 \text{ \AA}$, sendo menor que o raio atômico do último membro da série dos lantanídeos (Lu^{3+} , $0,85 \text{ \AA}$). De acordo com Abrão (1994), os elementos terras raras apresentam o fenômeno da “contração lantanídica”, a qual consiste em uma significativa diminuição dos raios atômicos dos íons com o aumento do número atômico. Assim, o lantânio tem o maior raio iônico e o lutécio tem o menor. Os íons lantanídicos são relativamente grandes (raios iônicos entre $0,85$ a $1,06 \text{ \AA}$) quando comparados com os elementos de transição (Cr^{3+} igual $0,60 \text{ \AA}$ e Fe^{3+} igual a $0,65 \text{ \AA}$). A basicidade dos hidróxidos de terras raras decresce com aumento do número atômico. O estado trivalente é característico para todos os elementos terras raras e esses formam óxidos de terras raras (ETR_2O_3) com características químicas parecidas com os óxidos formados pelos elementos alcalinos-terrosos, tais como CaO e BaO. Esses podem absorver dióxido de carbono ou se hidratarem para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos de terras raras (respectivamente $\text{ETR}_2(\text{CO}_3)_3$ e $\text{ETR}(\text{OH})_3$). Alguns elementos podem apresentar valência +4 e +2, como é o caso dos íons Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} . Os ETRs são classificados em três grupos: lantânio ao neodímio ou elementos terras raras leves (ETRLs), samário, európio e gadolínio, ou elementos terras raras médios (SEG), e térbio ao lutécio, incluindo o Y e Sc, como elementos terras raras pesadas (ETRPs) (Wang et al., 2017; Silva et al., 2019).

Hoje, sabe-se que os elementos terras raras não são raros e a abundância na litosfera é relativamente alta. Na crosta terrestre a abundância é da ordem de

8×10^{-5} g/g (ou 80 g/t), sendo os mais abundantes o Ce, Y, Nd e La. A ocorrência na crosta em ppm (parte por milhão) ou g/t é indicada como: Ce(44), Y(31), Nd(24), La(19), Sm(6,5), Gd(6,3), Pr(5,6), Dy(4,3), Yb(2,6), Er(2,4), Ho(1,2), Eu(1,0), Tb(1,0), Lu(0,7) e Tm(0,3). O elemento túlio é o menos abundante, mas é tão comum como o bismuto (0,2 g/t) e mais comum que As, Cd, Hg e Se. O promécio (Pm) ocorre na natureza apenas em traços nos minerais de urânio como consequência da fissão nuclear do U^{238} , e em quantidades de miligramas do isótopo promécio 147 (emissor beta, 2,64 anos) na mistura dos produtos da fissão do U^{238} que podem ser separadas por resina de troca iônica (Abrão, 1994).

O cério e o európio podem ser separados pelas mudanças dos respectivos estados de oxidação, Ce^{3+} para Ce^{4+} e Eu^{3+} para Eu^{2+} , já que os íons Ce^{4+} e Eu^{2+} apresentam propriedades químicas diferentes dos demais íons dos elementos terras raras, cuja valência é 3+. Os demais elementos terras raras são usualmente separados usando as técnicas de extração por solvente ou resina de troca iônica, as quais são favoráveis na separação dos elementos terras raras em grupos devido aos maiores fatores de separação ocorrerem entre Nd/Sm e entre Gd/Tb quando comparados os valores observados entre os outros elementos terras raras adjacentes da série dos lantanídeos (Morais e Ciminelli, 2004).

Os principais minerais portadores dos ETRs e explorados mundialmente são a bastnaesita ($ETRCO_3F$), monazita ($ETRPO_4$) e xenotima (YPO_4) (Binnemans et al., 2013; Parker e Baroch, 1971; Morais e Ciminelli, 2004). Entre esses minerais, os mais utilizados industrialmente são a bastnaesita e a monazita (McNeice e Ghahreman, 2017). Esses minerais estão geralmente associados aos minerais portadores de impurezas tais como, P, Fe, Al, Th, U, Si, Ca, Mg, F e Cl. A razão em massa Ce/ETRs nas composições desses minerais são bastante elevadas, variando entre 45% e 55% m/m (Li et al., 2018), que pode implicar em uma superprodução de cério. Por exemplo, na produção de 1 tonelada de óxido de európio (Eu_2O_3) a partir da bastnaesita é requerido o processamento de aproximadamente 450 toneladas de óxido de cério (CeO_2) (McNeice e Ghahreman, 2017; Dan et al., 2014). Essas superproduções fazem com que os preços dos produtos contendo La e Ce sejam significativamente reduzidos no mercado (Zepf, 2016).

Os ETRs são bastante usados na fabricação de turbinas eólicas, carros híbridos, telas LCD (*Liquid Cristal Display*), dispositivos para aplicação em energia nuclear e supercondutores de energia elétrica, apresentando demanda industrial crescente (Martins e Isolani, 2005; Gupta e Krishnamurthy, 2005; Abreu e Morais, 2014). Os ETRs também são usados na fabricação de ímãs magnéticos, lâmpadas fosforescentes, baterias recarregáveis (NiMH, onde M igual a ETRs ou Co), catalisadores e outras aplicações (ver Tabela 3.1). O aumento da popularidade do uso de carros híbridos e elétricos, turbinas eólicas e lâmpadas fosforescentes compactas está provocando um aumento considerável no consumo dos ETRs.

Tabela 3.1 – Aplicação dos elementos terras raras (%) (Curtis, 2010)

Aplicação	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Outros
Ímãs	-	-	23	69	-	-	2	0,2	5	-	-
Baterias (NiMH)	50	33	3,3	10	3,3	-	-	-	-	-	-
Metalurgia	26	52	5,5	17	-	-	-	-	-	-	-
Catalisador	5	90	2	3	-	-	-	-	-	-	-
FCC	90	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polimento	32	65	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Aditivos vidro	24	66	1	3	-	-	-	-	-	2	4
Lâmpadas	9	11	-	-	-	4,9	1,8	4,6	-	69	-
Cerâmicas	17	12	6	12	-	-	-	-	-	53	-
Outros	19	39	4	15	2	-	1	-	-	19	-

Pelo fato de apresentarem estruturas químicas similares aquelas dos ETRs, os elementos químicos urânio e tório estão frequentemente presentes nas composições dos minerais de terras raras, devido às substituições dos íons ETR^{3+} pelos íons Th^{4+} ou UO_2^{2+} que acontecem nas redes cristalinas dos minerais. A presença de tório e urânio pode implicar na obtenção de produtos, rejeitos e efluentes emissores de radioatividade, durante o processamento industrial dos minérios de terras raras. A Tabela 3.2 mostra os teores dos ETR_2O_3 , ThO_2 e UO_2 nos principais minerais de terras raras. Teores acima de 5% m/m de UO_2 são usualmente encontrados na xenotima e até de 16% m/m podem ser observados na monazita. Maiores teores de ThO_2 (>20 % m/m) são verificados na monazita, enquanto que menores teores de UO_2 (<0,09% m/m) e de ThO_2 (<0,30% m/m) são observados na bastnaesita.

Tabela 3.2 – Teores dos ETR₂O₃, ThO₂ e UO₂ nos principais minerais de terras raras (Jordens et al., 2013)

Mineral	Fórmula Química	% m/m		
		ETR ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂
Bastnaesita	(Ce,La)CO ₃ F	70 a 74	0 a 0,30	0,09
	YCO ₃ F			
Monazita	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄	35 a 71	0 a 20	0 a 16
Xenotima	YPO ₄	52 a 67	-	0 a 5

A China em 2013 estava produzindo 90% de todas as terras raras, embora possua menos de 40% da reserva mundial provada. O país também tem domínio da etapa de extração dos ETRs, nas separações individuais ou em grupos específicos de ETRs, presentes em licores clorídrico ou nítrico de terras raras, usando as técnicas de extração por solvente (SX, Solvent Extraction) ou resina de troca iônica (IX, Ion Exchange) (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).

3.2 – Beneficiamento do Minério e Obtenção dos Produtos de Terras Raras

3.2.1 – Beneficiamento do minério de terras raras

Testa et al. (2016) apresentaram um estudo realizado com amostras mineralizadas em terras raras de vários litotipos do depósito de minério de fosfato localizado em Catalão/GO no Brasil. Os teores dos ETR_2O_3 nessas amostras variaram entre 2,28 a 5,88% m/m, sendo que 95% da massa dos elementos terras raras pertencem ao grupo dos ETRLs (La, Ce, Nd e Pr). As frações granulométricas de cada litotipo foram submetidas à caracterização granulométrica para avaliação das composições mineralógicas e associações entre os minerais, assim como liberação do mineral portador de terras raras (principalmente monazita). Os principais minerais identificados foram o quartzo, óxi-hidróxidos de ferro, ilmenita, anatásio, apatita, monazita, flogopitita/vermiculita e minerais do grupo crandalita. Foi observado que os ETRs se concentram nas frações finas, em especial nas partículas menores que $74 \mu\text{m}$. Os resultados evidenciaram que o uso das técnicas convencionais de concentração física, tais como, flotação, separação magnética ou por diferença de densidades, não se mostraram adequadas para serem usadas no beneficiamento do respectivo minério, devido a monazita estar finamente associada ($<20 \mu\text{m}$) aos outros minerais. Como solução, foi sugerido uma técnica simples de beneficiamento, constituída de escrubagem, peneiramento e ciclonagem para separação da fração $<74 \mu\text{m}$ e secagem dessa fração.

Yang et al. (1995) desenvolveram um processo englobando as etapas de tratamento térmico do minério com gás hidrogênio (H_2) para reduzir a hematita (Fe_2O_3) para magnetita (Fe_3O_4) e posterior separação magnética da mesma dos minerais de terras raras. Os resultados não foram promissores devido à associação dos minerais portadores dos ETRs com os portadores de ferro, que era a principal impureza.

Jorden et al. (2013) descreveram sobre a importância dos ETRs para a sociedade, os principais minerais portadores de terras raras e as técnicas de separação, tais como separação por diferença de densidade, deslamagem,

separação magnética e eletrostática e flotação usada no beneficiamento do minério de terras raras, além de fazerem uma previsão sobre o mercado de terras raras no futuro.

Conforme descrito por Kumari et al. (2015a), os métodos de concentração, física envolvendo separação gravimétrica, eletrostática e magnética têm sido usados para recuperação da monazita contida em partículas finas de areia monazítica. Nos casos em que essas técnicas de concentração não funcionaram, foi usada a técnica da flotação. Os processos hidrometalúrgicos têm sido usados na extração dos ETRs de minérios e, em alguns casos, em conjunto com as operações pirometalúrgicas. A dissolução do concentrado de terras raras com ácido sulfúrico não permitiu a recuperação do subproduto da reação, que é o ácido fosfórico. Além disso, gerou sulfatos pouco solúveis em água e não possibilitou uma lixiviação seletiva dos ETRs em detrimento à lixiviação do tório. A opção pela dissolução com NaOH foi usada e a remoção do Th e U dos licores foi realizada com sucesso através da precipitação seletiva ou usando a técnica de extração por solvente.

Honaker et al. (2018) apresentaram uma rota de processo para a recuperação das terras raras presentes na fração grossa (>1 mm) obtida na etapa de beneficiamento do carvão (ver Figura 3.1). Também é separada uma fração intermediária (entre 0,15 mm e 1 mm) rica em pirita (FeS₂) que é misturada à fração grossa de carvão, contendo terras raras, e a uma solução contendo microrganismos. Essa mistura forma uma pilha para geração de ácido sulfúrico *in situ*. O licor gerado na lixiviação em pilha (*Bioheap Leaching*), contendo entre 1,4 a 6,7 gL⁻¹ dos ETRs, é purificado com adição de cal hidratada até pH 4,5 para remoção de Fe, Al e Ca e depois as terras raras são precipitadas com adição de cal hidratada até pH 8,0. O concentrado de terras raras é lixiviado com ácido nítrico ou ácido clorídrico e o licor é alimentado na unidade de extração de solvente para separação, individual ou em grupos específicos, das terras raras.

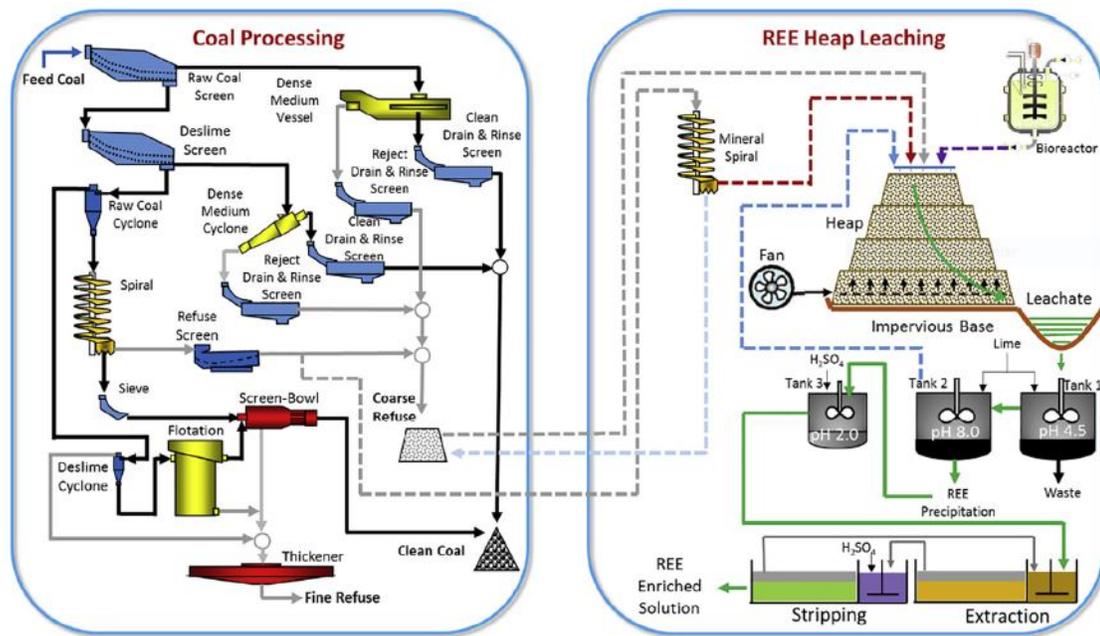


Figura 3.1 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Honaker et al. (2018) para extração de terras raras do carvão

3.2.2 – Obtenção dos produtos de terras raras

A patente registrada por Berni et al. (2013) contém uma nova abordagem para sulfatação de um minério de terras raras contendo alto teor de contaminantes associados aos minerais de terras raras, especialmente ferro. O principal mineral portador dos ETRs (monazita) encontrava-se intimamente associada aos óxido-hidróxidos de ferro, anatásio, quartzo e crandalita, o que impossibilitava o uso das técnicas convencionais, tais como flotação, separação magnética, separação por diferença de densidades, etc. para a concentração física do mineral portador de terras raras. A rota de processo proposta pela patente propõe a reação do minério com quantidade subestequiométrica de ácido sulfúrico por 5 minutos (sulfatação), tratamento térmico (pirólise) da massa reacional oriunda da sulfatação, na temperatura entre 650 e 720°C, resfriamento até temperatura ambiente (20°C) e finalmente lixiviação com água. Essa rota permitiu obter altas extrações dos ETRs e baixas extrações de impurezas, em especial de ferro e tório. Essa técnica foi usada nesse estudo para a geração do licor sulfúrico de terras raras.

Teixeira e Silva (2015) propuseram uma rota de processo para extração das terras raras a partir de um minério rico em sílica (quartzo) englobando apenas as etapas de sulfatação e lixiviação com água. Na etapa de sulfatação, foi variada a temperatura entre 20 e 335°C, tempos de residências entre 5 e 240 minutos e rotação do agitador entre 100 e 300 Hz. Essa rota de processo possibilitou maiores extrações dos ETRs e menores extrações das impurezas quando comparados com os resultados obtidos por Berni et al. (2013) e permitiu o entendimento do mecanismo envolvido na extração das terras raras.

Teixeira et al. (2017) realizaram um estudo para estimar o comportamento do minério com alto teor de ferro e contendo tório em sua composição a partir de análises termogravimétricas (TGA) da massa reacional resultante da reação desse minério com ácido sulfúrico (sulfatação). A rota de processo usada no estudo compreende as etapas de sulfatação do minério de terras raras em um misturador intensivo da EIRICH™, pirólise da massa reacional em mufla a 700°C e 2h e lixiviação com água, mantendo um teor de sólidos de 10% m/m. A etapa de pirólise foi usada com objetivo de reduzir as extrações de ferro e tório e para aumentar a extração dos ETRs. Foram realizados ensaios de lixiviação das massas reacionais obtidas da etapa de sulfatação do minério. Uma amostra do sulfato férrico puro foi usada no estudo. Todas as massas dos reagentes e produtos foram pesadas e as perdas de massa, devido à decomposição dos sulfatos de terras raras e das impurezas na etapa de pirólise, foram medidas. Os resultados identificaram a presença de 3 grupos entre as dez amostras de minério de terras raras avaliadas: Grupo I com perda de massa de 80 a 100% m/m atribuída à decomposição do sulfato férrico, Grupo II com perda de massa de 40 a 80% atribuída a decomposição do sulfato férrico e o Grupo III com perda de massa menor que 40% atribuída à decomposição do sulfato férrico. Foi concluído que as realizações apenas das análises termogravimétricas das amostras dos minérios sulfatados permitem antecipar o comportamento das mesmas nas etapas seguintes da rota de processo, que são a pirólise e a lixiviação com água.

Yun et al. (2015) apresentaram uma rota de processo para recuperação dos ETRs contidos nas baterias de NiMH, onde M pode ser Fe, Co ou ETRs. A rota de

processo considerou a dissolução da liga NiMH em ácido sulfúrico, ajuste de pH para remoção das impurezas, extração por solvente dos ETRs e precipitação dos ETRs do licor na forma de oxalatos, usando como reagente o ácido oxálico. Vários parâmetros de processo foram avaliados, entre eles, influência do pH, tempo de residência, temperaturas, razões volumétricas aquoso/orgânico, diferentes reagentes de *stripping* (solução de HCl 3 molL⁻¹ e solução de H₂SO₄ 3 molL⁻¹), efeito das concentrações dos reagentes, etc. Os autores citam a importância da ausência de íons Fe³⁺ na etapa de extração por solvente para evitar a formação de uma terceira fase ou emulsão do licor. Os autores realizaram a precipitação dos ETRs do licor (19 gL⁻¹) contendo baixas concentrações de impurezas (Cu, Ni e Fe), empregando solução de ácido oxálico na temperatura de 70°C. Foi obtido um produto com 99,94% de pureza.

Zhang et al. (2014) descreveram uma rota de processo de extração de nióbio (Nb) e dos ETRs de um rejeito de Bayan Obo. O processo consiste na reação do rejeito com ácido sulfúrico e tratamento térmico até uma temperatura máxima de 300°C. Acima de 300°C, ocorreu a decomposição do ácido sulfúrico em SO₂/SO₃. A massa reacional foi lixiviada com água na temperatura de 60°C, sendo os sais de Nb e dos ETRs solubilizados. Foi adicionado limalha de ferro para redução dos íons Ti⁴⁺ e Fe³⁺ para os íons Ti³⁺ e Fe²⁺. O pH foi elevado para a hidrólise e precipitação dos sais de Nb contendo algumas impurezas. Essas impurezas foram removidas dos sólidos com a adição de excesso de H₂C₂O₄ e ajuste de pH com NH₃ até 4,5. O pH do filtrado ou do licor de terras raras foram ajustados até 7,2 com a adição de Na₂CO₃, para precipitação dos hidróxidos de terras raras e impurezas. Os hidróxidos foram lixiviados com HCl e os elementos terras raras foram precipitadas com a adição de ácido oxálico. Os oxalatos mistos de terras raras foram calcinados e foram gerados os óxidos mistos de terras raras contendo 88,65% m/m de La₂O₃+CeO₂+Nd₂O₃, e foi obtido o subproduto Nb₂O₅ com pureza de 60,65%.

Hammas-Nasri et al. (2016) propuseram uma rota de processo para a recuperação das terras raras no fosfogesso (225 ppm dos ETRs) obtido do processo de produção de ácido fosfórico a partir do concentrado de fosfato da Tunísia. Os autores citam que entre 70 a 85% em massa das terras raras, contidas na

composição do concentrado de fosfato, são direcionados para o fosfogesso, subproduto do processo de produção de ácido fosfórico. O concentrado de fosfato e ácido sulfúrico são as principais matérias-primas usadas no processo de produção de ácido fosfórico. Foi proposta uma dupla lixiviação do fosfogesso, ambas com solução de ácido sulfúrico 10% m/m a 60°C. A primeira foi usada para remoção das impurezas contendo fluoretos e fosfatos e a segunda para lixiviação dos elementos terras raras. O licor de terras raras foi evaporado para cristalização de um produto contendo 1672 ppm de ETRs.

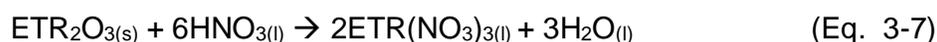
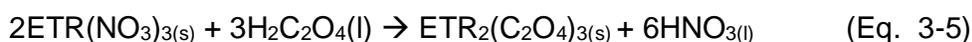
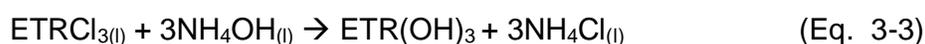
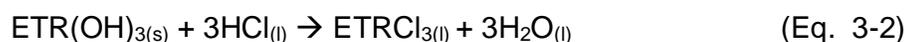
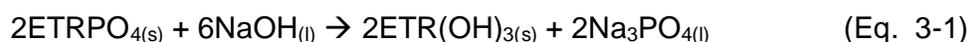
Panda et al. (2014) descreveram uma rota de processo para extração das terras raras de uma monazita da Coréia usando soda cáustica como reagente e aproveitamento do fosfato, contido no minério, para a geração do subproduto fosfato de sódio. A extração dos ETRs foi realizada em autoclave. Foram avaliados os parâmetros: concentração de reagente, temperatura e tempo de reação na etapa de lixiviação ácida dos hidróxidos de terras raras, produto da reação do minério com NaOH. As melhores condições de extração dos ETRs foram obtidas com solução NaOH 50% m/m, densidade da polpa de 100 gL⁻¹ e temperatura de 170°C. Enquanto que na etapa de lixiviação dos hidróxidos de terras raras, as melhores condições referem-se a uma solução de HCl 6N por 2 horas e a 90°C. Nessa condição, foi lixiviado 95% dos ETRs. Foi proposto um diagrama de blocos para a rota de processo.

Morais et al. (2001) propuseram uma rota de processo para a extração dos ETRs de um minério de monazita proveniente da mina de fosfato da ULTRAFÉRTIL, localizada em Catalão/GO no Brasil. O estudo compreende as etapas de reação com ácido sulfúrico, precipitação do sal duplo de sódio e terras raras, separação do cério e separação dos elementos terras raras, em dois grupos, pela técnica da extração por solvente. Foram realizados ensaios em laboratório para a definição das condições de processo e depois em planta piloto contínua. A principal impureza do minério foi o óxido de ferro (27,2% m/m) e ele continha um teor dos ETR₂O₃ de 9,0% m/m. A granulometria da amostra do minério foi de 35% passante em 200# MESH. Foi extraído 90% das terras raras contidas no minério empregando-se ácido sulfúrico 98% m/m (1.390 kg/t) e temperatura de lixiviação de 47°C. Ao licor de terras raras,

contendo também ferro solúvel, foi adicionado uma solução de NaCl a 80°C para a precipitação do sal duplo de sódio e terras raras com baixo teor de ferro. O artigo cita que o consumo de NaCl foi de 600 kg por tonelada de ETR_2O_3 contido no licor. Nessa condição foi recuperado 99,9% dos ETR_2O_3 . O consumo de NaCl foi de 600 kg por tonelada dos ETR_2O_3 contida no licor. A separação do cério ocorreu com o uso da técnica oxidação/hidrólise através da adição de $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) e foi obtido CeO_2 com 99,9% de pureza e recuperação de cério de 99,9%. Os ETRs foram separados em dois grupos, usando DEHPA como extratante. Foi possível obter dois grupos de alta pureza: primeiro grupo contendo a fração leve (La, Ce, Pr e Nd) e o segundo grupo contendo a fração pesada (Sm, Eu, Gd, Tb e Dy).

Soe et al. (2008) descreveram uma rota de processo para obtenção do óxido de lantânio (La_2O_3), 96% m/m, a partir de um minério de monazita contendo 13,44% m/m de La_2O_3 e outros elementos terras raras. A amostra do minério foi moída, 100% passante em peneira 325# MESH, e colocada em contato com soda cáustica a 140°C por 3 horas. Os hidróxidos de terras raras, contendo impurezas, foram lixiviados com ácido clorídrico 37% m/m (12 molL^{-1}) a 79°C por uma hora. Toda a amostra foi dissolvida após 1 hora, sendo obtido, assim, licor clorídrico de terras raras com impurezas. A esse licor foi adicionado hidróxido de amônio (NH_4OH) até pH 5,8, para separação das impurezas por filtração, e ao filtrado foi adicionado uma quantidade adicional de solução de NH_4OH até pH 8,0, para precipitação dos hidróxidos mistos de terras raras. Esses hidróxidos foram lixiviados com solução nítrico grau analítico a 90°C por uma hora, até a completa dissolução. Foi adicionada uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) para a oxidação dos íons Ce^{3+} para Ce^{4+} . Os íons Ce^{4+} foram precipitados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) na forma de carbonato de cério IV. Ao filtrado, contendo o restante dos ETRs, foi adicionado ácido oxálico e os oxalatos mistos de terras raras, sem cério, foram calcinados a 1000°C. Os óxidos de terras raras sem cério foram solubilizados com solução de ácido nítrico, novamente. A separação das terras raras foi realizada por precipitação seletiva usando solução de hidróxido de amônio. O pH do licor nítrico foi elevado até aproximadamente 7,0 e os hidróxidos mistos dos elementos terras raras pesadas (ETRPs) foram precipitados e separados do licor. O pH do filtrado foi elevado cerca

de 7,4 para precipitação dos hidróxidos de Nd e Pr, sendo esses separados por filtração. No licor remanescente, o pH foi elevado até 7,6 e 9,6 para precipitação do hidróxido de lantânio. O hidróxido de lantânio foi solubilizado completamente com ácido nítrico, sendo, posteriormente, precipitado com ácido oxálico e calcinado para a obtenção do La₂O₃. Verificaram que o processo de separação seletiva dos ETRs por precipitação é de menor custo e mais rápido de executar quando comparada com a técnica de extração por solvente. Porém, as recuperações das terras raras são menores. As principais reações citadas no estudo são mostradas nas Eq. 3-1 a 3-7.



Tunsu et al. (2016) descreveram um processo para recuperação dos elementos terras raras: La, Ce, Gd, Tb, Y e Eu presente em lâmpadas fluorescentes. A remoção de 96% m/m de mercúrio (Hg) ocorreu durante a lixiviação da amostra sólida, com adição de solução de Iodo (I₂) e iodato de potássio (KIO₃). O cálcio foi lixiviado com solução diluída de ácido nítrico, ocorrendo a perda de 3% m/m dos ETRs. Os sólidos isentos de impurezas (Hg e Ca) e contendo os ETRs foram lixiviados em duas etapas com solução de ácido nítrico. O Y e Eu foram solubilizados e foram para o licor nítrico, enquanto que La, Ce, Gd e Tb permaneceram no sólido. O par Y/Eu foi separado do licor nítrico por extração por solvente (usando o reagente Cyanex 923), precipitados na forma de oxalatos e calcinados para obtenção dos óxidos de Y+Eu com pureza de 99,96% m/m (94,61% m/m, 5,09% m/m Eu e 0,26% m/m de outras terras raras).

Ladeira et al. (2011) investigaram a remoção de urânio usando resina de troca iônica para tratar efluentes líquidos gerados no processo de conversão do hexafluoreto de urânio (UF₆) em dióxido de urânio (UO₂). Os resultados mostraram uma remoção de 95% m/m do urânio do efluente líquido, após aquecimento prévio

desse para remoção de carbonatos para valores inferiores a 5 gL^{-1} . Outra forma de remoção de urânio foi por precipitação, com solução de fluoreto de amônio e aquecimento da solução para reduzir a concentração de carbonatos. Ladeira e Morais (2005) avaliaram o efeito das concentrações de amônia, carbonatos e fluoretos na remoção de urânio de licores alcalinos usando 3 resinas iônicas. Foram obtidas remoções de urânio acima de 95%, para concentrações de carbonatos menores que $2,5 \text{ gL}^{-1}$ e de fluoretos menores que $5,0 \text{ gL}^{-1}$, no licor alimentado às resinas. Concentrações de amônia inferior a 20 gL^{-1} nos licores não afetaram o desempenho das resinas quanto à remoção de urânio.

Kumari et al. (2015b) propuseram uma rota de processo (Figura 3.2) para decomposição térmica da monazita e remoção do fosfato, usando os reagentes NaOH e Na_2CO_3 nas temperaturas de 900°C e 400°C , respectivamente. Após 120 minutos, houve conversão total dos fosfatos em óxidos de terras raras. Esses óxidos foram lixiviados com solução de HCl 6 M por 2 horas, teor de sólidos de 30 gL^{-1} e temperatura de 80°C . Nessa condição, foi recuperado 90% das terras raras. O licor clorídrico poderá ser processado pela técnica de extração por solvente para separação das terras raras individuais ou em grupos específicos. O subproduto da rota de processo é o fosfato de sódio (Na_3PO_4) obtido por evaporação forçada do respectivo licor.

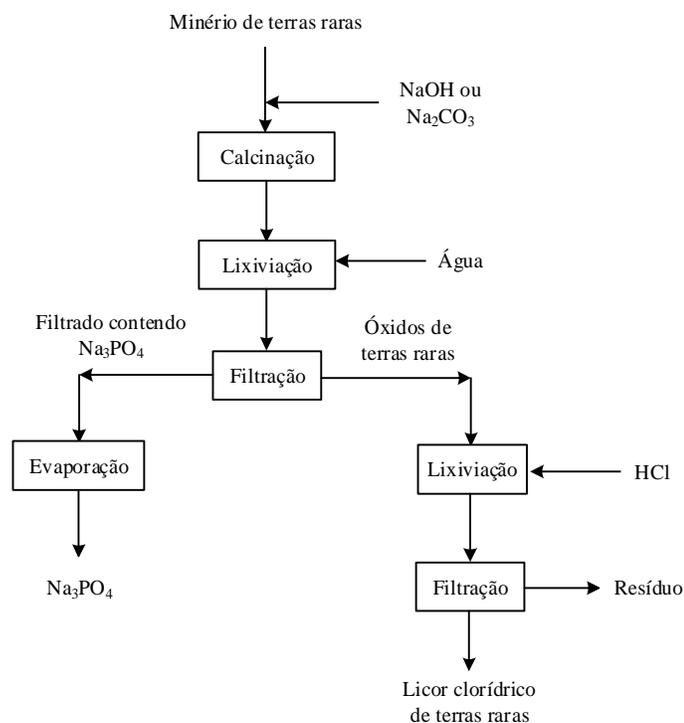


Figura 3.2 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por KUMARI et al. (2015b)

Wilderman et al. (1997) e Mitchell et al. (1996) fizeram estudos de remoção de impurezas de efluentes líquidos gerados por drenagem ácida por elevação do pH usando o calcário como reagente de neutralização. Baixas concentrações de ferro ($<0,1 \text{ mgL}^{-1}$) e de alumínio ($<0,20 \text{ mgL}^{-1}$) foram obtidas nos efluentes tratados com aumento do pH até 3,5 e 4,7, respectivamente. Apresenta uma curva que mostra o aumento da concentração dos íons Fe^{3+} no licor com a redução do pH do mesmo.

Riley e Dutrizac (2017) realizaram um estudo para avaliar a precipitação dos ETRs, adicionando uma solução de sulfato férrico (100 mL de solução contendo 0,20 mol de íons Fe^{3+}) a uma solução contendo diferentes concentrações de terras raras, mantidas a 75°C . O pH da mistura foi mantido em 3,5 com adição de soda cáustica (NaOH). Os resultados mostraram perda de 3 a 5% m/m das terras raras no precipitado dos hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) por adsorção para concentrações dos ETRs no licor entre 4 a 5 gL^{-1} . Os ensaios com soluções com concentrações dos ETRs maiores que 5 gL^{-1} , a perda foi maior (15%). Isso ocorreu devido coprecipitação na forma de sulfato duplo de sódio e terras raras devido à presença dos íons Na^+ gerado pela adição de NaOH para ajuste de pH. O aumento do pH

também aumentou significativamente a perda das terras raras pela adsorção na superfície do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado, sendo recomendado a manutenção do pH abaixo de 3,5 para redução dessas perdas.

Zhu et al. (2015) elaboraram uma revisão das principais tecnologias usadas na separação do urânio e tório dos ETRs. Entre elas: (a) tratamento térmico a 500°C da massa reacional obtida após a reação do minério de terras raras com ácido sulfúrico para formação do pirofosfato de tório (ThP_2O_5), que é insolúvel em água; (b) elevação do pH do licor clorídrico de terras raras contendo tório entre 4 e 5 para precipitação do tório enquanto os ETRs são mantidos no licor; (c) a precipitação na forma de sal duplo de sódio e terras raras não é um técnica recomendada porque também precipita tório, mas não precipita urânio e (d) em soluções meio sulfato contendo terras raras, tório e urânio, sendo a separação dos ETRs e do urânio ocorrendo com a adição de ácido oxálico (não precipita urânio) em alta temperatura. Ocorreu a precipitação dos ETRs e do tório. Foi usado carbonato de sódio para separação do tório das ETRs em uma etapa posterior. Finalmente, a técnica de extração por solvente foi efetiva na separação de urânio e tório dos ETRs, sendo o uso de aminas terciárias o reagente mais adequado para extrair U(VI) e o emprego de aminas primárias mais adequada para a separação do Th(IV).

Janúbia e Moraes (2010) descreveram uma rota de processo para a separação seletiva do tório e urânio presentes em um licor sulfúrico de terras raras. Esse licor foi obtido pela dissolução da monazita e continha em sua composição: 36 gL^{-1} de ETR_2O_3 , $3,25 \text{ gL}^{-1}$ de ThO_2 , $0,17 \text{ gL}^{-1}$ de U_3O_8 , $94,0 \text{ gL}^{-1}$ de sulfato e $15,1 \text{ gL}^{-1}$ de P_2O_5 . Foram avaliados vários tipos de extratantes orgânicos e os impactos de suas concentrações, tempos de contato entre as fases, opções de eluição (*stripping*) e os efeitos de suas concentrações e razões volumétricas aquoso/orgânico. Os resultados mostram a viabilidade técnica da extração seletiva do tório e urânio com Primere JM-T e Alamine 336, referentes fornecido pela CYTEC. A eluição foi realizada com sucesso, usando-se solução de ácido clorídrico. Foram realizados ensaios contínuos em planta piloto sendo extraído mais que 99,9% do tório e 99,4% do urânio do licor sulfúrico de terras raras. A concentração de ETR_2O_3 no refinado foi de 38 gL^{-1} e a de tório e urânio foi menor que $0,001 \text{ gL}^{-1}$.

Ru'an et al. (1995) propuseram uma rota de processo que envolveu uma etapa de purificação do licor com aumento do pH até 5 com adição de hidróxido de amônio e precipitação dos metais Ca^{2+} e Pb^{2+} por meio da adição de sulfeto de sódio. Nessa condição, foram removidos 90% do alumínio, 100% do Ca^{2+} e Pb^{2+} e houve perdas de apenas 5% m/m dos ETRs. As terras raras contidas no licor purificado foram extraídas com o uso de um extratante orgânico a base de fosfato e a etapa de eluição (*stripping*) ocorreu com solução de HCl 6 molL^{-1} . A extração dos ETRs foi de 95% e a recuperação dos ETRs no *stripping* foi de 97%. Foi obtido um licor na etapa de *stripping* contendo 150 gL^{-1} de ETR_2O_3 e um refinado com apenas $0,28 \text{ gL}^{-1}$ de ETR_2O_3 . O licor clorídrico de terras raras foi evaporado para obtenção de sólidos, contendo 45% de ETR_2O_3 .

Sadri et al. (2017) descreveram uma rota de processo (Figura 3.3) de extração das terras raras de uma monazita contendo 25% m/m de ETR_2O_3 . A melhor condição de digestão da amostra ocorreu a 225°C com tempo de residência de 3,5 horas e consumo de 2,5 litros de ácido sulfúrico concentrado (98% m/m) para cada tonelada de minério. Nessa condição as extrações de Ce, La, Nd e Th foram respectivamente de 93%, 92%, 93% e 88%. O emprego de temperatura acima de 225°C , diminuiu as extrações das terras raras, enquanto que o aumento da dosagem de ácido aumentou as extrações. Na etapa de lixiviação, o aumento do teor de sólidos aumentou a extração das terras raras. O aumento de temperatura de lixiviação diminuiu as extrações das terras raras e aumentou a extração de tório. As melhores condições de lixiviação foram obtidas com tempo de residência de 15 horas, temperatura de 75°C e razão mássica líquido/sólido na polpa de 7,5:1. Nessa condição, as recuperações de Ce, La, Nd e Th foram respectivamente de 80%, 82%, 84% e 72%. Ao licor sulfúrico de terras, obtido na etapa de lixiviação, foi adicionado solução de ácido oxálico 10% m/m para precipitação dos oxalatos mistos de terras raras, que foram calcinados a 800°C por 1 hora, gerando os respectivos óxidos mistos de terras raras com 84% de pureza.

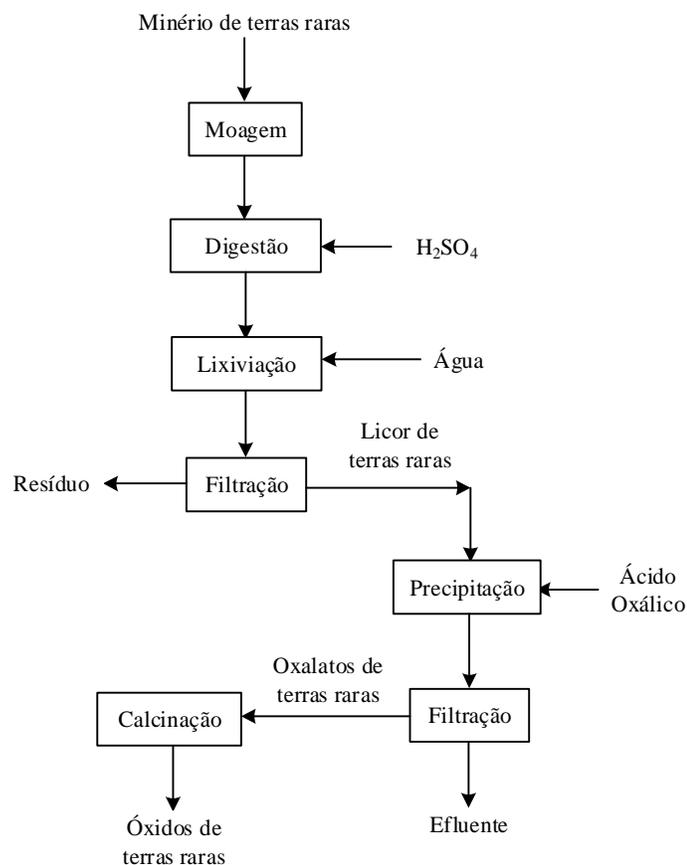
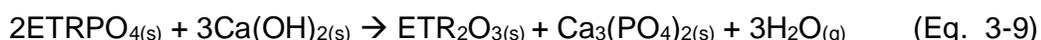
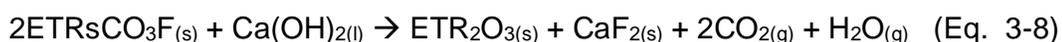


Figura 3.3 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Sadri et al. (2017)

Huang et al. (2017) propuseram uma rota de processo que consiste no tratamento térmico de uma mistura de um minério de terras raras, hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio para a conversão dos flúor-carbonato e fosfato de terras raras em fluoreto de cálcio, fosfato de cálcio e óxidos mistos de terras raras, conforme reações mostradas nas Eq. 3-8 e 3-9. Os carbonatos foram decompostos termicamente com liberação de CO_2 . Os minerais portadores das terras raras do minério eram a bastnaesita e monazita. A temperatura foi suficiente para fundir o hidróxido de sódio, formando a fase líquida e aumentando a eficiência da reação entre os minerais portadores de terras raras e o hidróxido de cálcio. O hidróxido de sódio foi um catalisador da reação. O fosfato de cálcio foi lixiviado com solução contendo HCl $0,50 \text{ molL}^{-1}$ e ácido cítrico $0,05 \text{ molL}^{-1}$, recuperando 98% do fósforo presente na composição do minério de terras raras. Os óxidos de terras raras e o fluoreto de cálcio foram lixiviados com uma solução contendo HCl e AlCl_3 . Os íons F^- combinaram com os íons Al^{3+} formando os íons do complexo estável $[\text{AlF}_6]^{3-}$. As

melhores condições de lixiviação foram aquelas contendo 3 molL^{-1} de HCl, $0,50 \text{ molL}^{-1}$ de AlCl_3 , temperatura de 70°C , razão mássica líquido/sólido de 10:1, agitação por 40 minutos e rotação de 300 rpm. Nessas condições, foram extraídos 86,1% dos ETRs e 90,2% do fluoreto de cálcio. Essa rota de processo foi bem diferente da convencional que engloba reação do minério de terras raras com ácido sulfúrico e tratamento térmico da mistura, implicando na liberação de gases, contendo flúor e SO_2 , para o sistema de lavagem de gases.

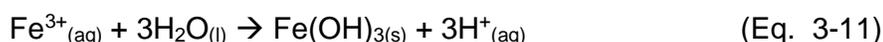
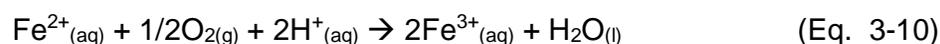


Khawassek et al. (2015) mostraram um estudo de extração de urânio e terras raras de um minério do Egito empregando ácido sulfúrico. Extraíu-se 93,9% do urânio e 60,0% das terras raras com as seguintes condições: 100% das partículas menores que 0,50 mm, concentração do ácido sulfúrico de 100 gL^{-1} , razão mássica ácido/minério de 2:1, tempo de agitação de 6 horas e temperatura de 40°C . O urânio contido no licor foi separado com resina de troca iônica e a eluição foi realizada com solução de cloreto de sódio 1M. As terras raras presentes no licor foram precipitadas com hidróxido de amônio 30% m/m e os respectivos hidróxidos foram lixiviados com ácido clorídrico. As terras raras presentes no licor clorídrico foram precipitadas com ácido fluorídrico, ácido oxálico e com uma mistura desses dois reagentes. A maior eficiência de precipitação das terras raras (73,5%) ocorreu com adição de ácido fluorídrico e de ácido oxálico. Foi proposto um diagrama de blocos para essa rota de processo.

Al-Thyabat e Zhang (2016) propuseram uma rota de processo para aproveitamento das terras raras presentes no rejeito da flotação de um minério de fosfato. Foram utilizadas duas técnicas para concentração das terras raras: separação gravítrica e flotação. Os melhores resultados foram obtidos por flotação, com recuperação de 63,5% das terras raras e obtendo um concentrado contendo 8,1% de P_2O_5 e 368 mgkg^{-1} de ETRs. O rejeito alimentado continha 2,6% de P_2O_5 e 198 mgkg^{-1} de ETRs. As terras raras contidas no concentrado foram lixiviadas com solução de HNO_3 5,2 M (25% m/m) e posteriormente extraídas do licor nítrico de

terras raras com o uso de técnicas de extração por solvente e resinas de troca iônica. Os licores contendo as terras raras e as impurezas foram neutralizados com hidróxido de amônio para remoção de algumas impurezas e ao filtrado foi adicionado ácido oxálico para obtenção dos oxalatos mistos de terras raras. Esses foram calcinados e obtidos os óxidos mistos de terras raras. O maior teor dos ETRs nos óxidos de terras raras foi 0,93% m/m ou 9.300 mgkg⁻¹, valor baixo, porém superior ao observado no rejeito (198 mgkg⁻¹). Propôs a realização de estudos adicionais para aumentar o teor dos ETRs nos óxidos mistos de terras raras.

Beltrani et al. (2015) descreveram uma rota de processo para precipitação do fosfato de terras raras, usando como reagente o fosfato de sódio, um licor sulfúrico contendo baixa concentração de terras raras (230 mgL⁻¹) e altas concentrações de íons Fe²⁺ (32300 mgL⁻¹) e íons SO₄²⁻ (75000 mgL⁻¹). Os autores citam que essas soluções são geralmente descartadas e o seu reaproveitamento, com precipitação das terras raras na forma de sal duplo de sódio e terras raras usando como reagente o sulfato de sódio, é uma opção. Foi possível precipitar 95% das terras raras, temperatura de 70°C, pH igual a 4, tempo de residência menor que 60 minutos e com consumo de reagente de 5 mol de íons ETR³⁺ para 1 mol de PO₄³⁻. Nessa condição, a precipitação de ferro foi de apenas 1%. O pequeno tempo de residência evitou a oxidação dos íons Fe²⁺ para íons Fe³⁺ e a sua precipitação como fosfato de ferro, conforme mostrado nas reações descritas nas Eq. 3-10 a Eq. 3-12. Os ensaios com adição de sulfato de alumínio à solução de terras raras, variando a concentração de 30 mgL⁻¹ até 1000 mgL⁻¹, mostraram que a eficiência de precipitação das terras raras diminuiu para 30%, devido à grande afinidade química dos íons Al³⁺ com os íons PO₄³⁻ e precipitação do fosfato de alumínio. Os fosfatos de terras raras foram convertidos para hidróxidos de terras raras e depois lixiviados com ácido clorídrico. Foi proposto um diagrama de blocos englobando primeiro a precipitação das terras raras na forma de sal duplo de sódio e terras raras e depois a precipitação dos ETRs restantes com fosfato de sódio (ver Figura 3.4).



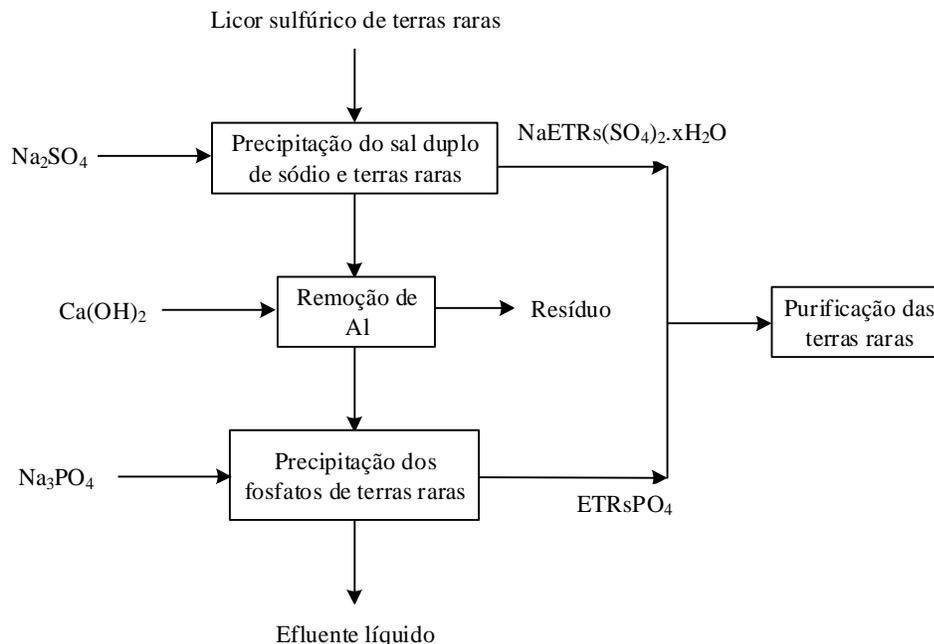


Figura 3.4 – Diagrama de blocos da rota de processo proposta por Beltrani et al. (2015)

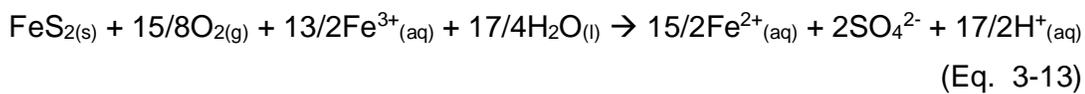
Yun et al. (2016) propuseram um modelo simplificado para determinar as concentrações de equilíbrio nas várias etapas do processo de extração por solvente, usado na purificação do licor de terras raras e separação das terras raras individuais ou em grupos específicos. O reagente orgânico considerado no estudo foi o PC88A saponificado. Os modelos anteriores requerem o fornecimento de estimativas iniciais e apresentam baixas convergências, enquanto que o novo modelo não necessitou de estimativas iniciais para cálculo dos parâmetros de processo da extração por solvente.

Verbaan et al. (2015) fizeram uma revisão dos processos metalúrgicos usados pelas empresas de mineração para a extração das terras raras de diferentes depósitos e cita os principais desafios e riscos envolvidos. Os maiores custos envolvidos estão na etapa de hidrometalurgia e o beneficiamento do minério. A etapa de beneficiamento tem como objetivo aumentar a concentração das terras raras no mineiro beneficiado e, conseqüentemente, reduzir o custo de processamento e de capital a jusante. As técnicas mais usadas no beneficiamento do minério de terras raras são a flotação e a separação magnética. As extrações das terras raras geralmente ocorrem com uso de ácidos (H_2SO_4 , mais usado, HCl e HNO_3 , menos

usado) ou de soda cáustica. Segue-se, então, as etapas de purificação do licor e precipitação das terras raras na forma de oxalatos ou carbonatos de terras raras. Os hidróxidos de terras raras produzidos pela reação da monazita $(\text{ETR})\text{PO}_4)_3$ com soda cáustica são lixiviados com ácido clorídrico para gerar o licor clorídrico de terras raras (ETRCl_3) . Devido ao elevado custo, o uso do ácido clorídrico somente é viável economicamente caso o mesmo seja recuperado e reciclado ao processo. A purificação do licor de terras raras é realizada em uma única etapa com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgO , MgCO_3 ou Na_2CO_3 e o uso dos reagentes contendo cálcio acarreta perda elevada das terras raras devido à coprecipitação com gesso. Os autores citam que a rota a ser escolhida depende da mineralogia do minério, que geralmente é bastante diversificada e complexa, e que ensaios extensivos devem ser realizados para validação da rota de processo e diminuição dos riscos envolvidos no projeto.

3.3 – Remoção de Impurezas de Licores

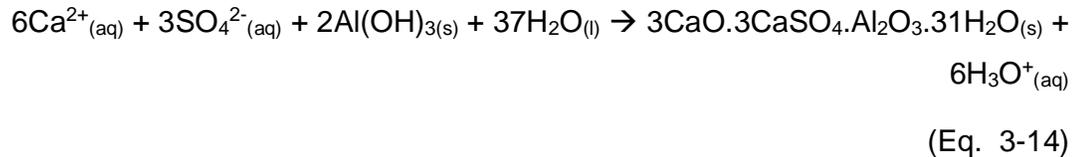
Akcil e Koldas (2006) descreveram um estudo de geração de efluentes contendo metais dissolvidos entre eles, Fe, Cu, Mn e Ni pela lixiviação dos minérios sulfetados e os métodos usados para remoção dessas impurezas do licor. A pirita ou o sulfeto de ferro (FeS_2) era o principal mineral sulfetado na composição dos minérios. A reação de oxidação da pirita e geração do licor contendo sulfato e íons ferro é mostrada na Eq. 3-13. Os autores citam uma rota de processo denominada como *HDS process* que consiste no uso de cal hidratada para precipitação dos hidróxidos dos metais e a dosagem de flocculante para obtenção de efluente com baixo teor de sólidos suspensos para ser descartado em rios. Outra rota de processo é denominada como *GYP-CIX process* que compreende o uso de resinas de troca iônica para absorver os cátions (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , etc) e os ânions (SO_4^{2-}), sendo a regeneração das resinas realizada com ácido sulfúrico (gerador dos íons H^+) e cal hidratada (gerador de íons OH^-). Uma versão modificada das rotas de processo citadas é *FERRIX Press*. A remoção dos metais também poderia ser realizada por tratamento passivo (*wetland*) do licor. O uso de calcário não foi recomendado porque durante a neutralização há liberado gás CO_2 que cria uma solução tampão dificultando o aumento de pH acima de 6. A remoção de íons Fe^{2+} requer aumento do pH acima de 10.



Balintova e Petrilakova (2011) avaliaram o uso de uma solução de hidróxido de sódio ($0,50 \text{ molL}^{-1}$) na remoção dos metais Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Al^{3+} de um licor sulfúrico gerado pela oxidação e lixiviação dos minérios sulfetados (drenagem ácida). O licor continha em sua composição $256,8 \text{ gL}^{-1}$ de Fe, $0,46 \text{ gL}^{-1}$ de Cu, $23,9 \text{ gL}^{-1}$ de Mn, $7,1 \text{ gL}^{-1}$ de Zn e $43,4 \text{ gL}^{-1}$ de Al. Foram realizados ensaios com aumento do pH do licor inicial para 3,5, 4,5, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,7 e 8,2 com adição da solução de NaOH. Uma parte do licor foi tratada com peróxido de hidrogênio para oxidação dos íons Fe^{2+} para íons Fe^{3+} e, posteriormente, foi adicionada solução de NaOH para elevar o pH para 3,5, 4,5, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,7 e 8,2. Os resultados indicaram que, sem a adição de peróxido de hidrogênio, houve remoção de 96,6% do ferro, 92,3% do cobre, 15,9% do manganês, 93,3% de zinco e 99,9% de alumínio; enquanto que, com a adição de peróxido de hidrogênio, esses valores passaram a ser de 97,2% de ferro, 95,3% de cobre, 89,5% de manganês, 88,7% de zinco e 92,9% de alumínio.

Ashane et al. (2018) avaliaram alternativas de tratamento para a remoção ou redução da concentração de sulfato de licores gerados por drenagem ácida. Descreveram os métodos convencionais e os novos que estão em desenvolvimento. A remoção convencional de sulfato consiste no uso de calcário, cal hidratada e tratamento passivo (*wetlands*), enquanto que os novos métodos englobam nanofiltração, eletrocoagulação, adsorção, resina de troca iônica e precipitação com diferentes reagentes. Os novos métodos conseguiram maior redução na concentração de sulfato em comparação com os métodos convencionais. Cita a rota de processo de precipitação denominada como SAVMIN que foi desenvolvida pela MINTEK, Savannah *mining* e Wren *group* da África do Sul. Essa metodologia consiste na adição de cal hidratada para precipitação do CaSO_4 e dos hidróxidos dos metais. Ao licor saturado em CaSO_4 , é adicionado hidróxido de alumínio para formação do sal composto contendo Ca, sulfato e alumínio (ver Eq. 3-14). Essa metodologia permite o tratamento de um grande volume de licor com baixo custo operacional. O uso da nanofiltração permite obter água potável, contendo no máximo de 250 mgL^{-1} de sulfato, porém com alto custo operacional. O uso de resina iônica

obteve licores com baixas concentrações de sulfato e foram necessários ensaios em larga escala para avaliar a economicidade dessa metodologia.



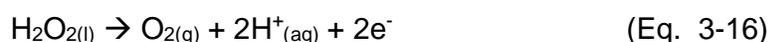
3.4 – Oxidação do Cério

Uma forma de remover o cério é através da secagem dos hidróxidos mistos de terras raras, entre a 120 e 160°C, na presença de ar para oxidação dos íons Ce^{3+} para íons Ce^{4+} , seguido pela lixiviação seletiva dos hidróxidos mistos de terras raras seco com solução de ácidos minerais, tais como ácidos clorídrico e nítrico (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Luna et al., 1988). Um outro método, usado na China, consiste na reação do minério de terras raras com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e tratamento térmico dessa mistura em forno a 500°C para a formação de sulfatos mistos de terras raras ($\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3$), seguido da calcinação para geração dos óxidos mistos de terras raras (ETR_2O_3) e finalmente conversão desses para hidróxidos mistos de terras raras ($\text{ETR}(\text{OH})_3$) com soda cáustica (NaOH), com secagem desses na presença de ar. Esses hidróxidos são lixiviados com ácidos minerais para a separação do sólido contendo CeO_2 e do licor contendo as demais terras raras, que pode ser alimentado na unidade de extração por solvente (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Hart e Lewis, 1988; Zou et al., 2014).

A precipitação seletiva de Ce^{4+} com o uso de ozônio em soluções ácidas de terras raras tem sido estudada por Bril (1964) e Shilov (2014), uso da oxidação fotoquímica por Donohue (1978), ar úmido por Zou et al. (2014), peróxido de hidrogênio por Nevalchev et al. (2015) e Yu et al. (2005), hipoclorito de sódio por Ali et al. (1996) e permanganato de potássio por Morais e Abreu (2010). O estudo realizado por McNeice e Ghahreman (2017) mostrou que o uso de 25% em excesso de permanganato de potássio conseguiu oxidar completamente todo o cério presente em uma solução sintética de cloreto de cério (ETRCl_3) obtido pela dissolução do nitrato de cério ($(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$) com ácido clorídrico (HCl). A oxidação do cério não foi

completa nos ensaios que usaram hipoclorito de sódio (NaOCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como reagentes. Essas opções de remoção de cério por oxidações químicas geralmente são realizadas antes das etapas de precipitação das terras raras e envolvem o manuseio de grandes vazões de licores sulfúrico de terras raras e alto consumo de reagentes de elevado custo de aquisição.

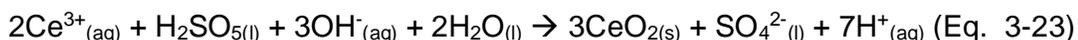
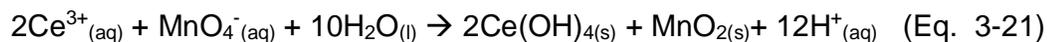
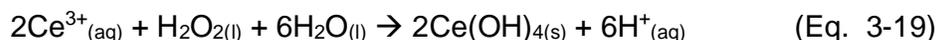
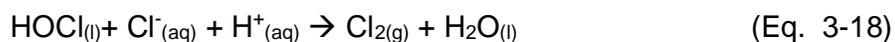
Shilov et al. (2014) propuseram um mecanismo para a oxidação dos íons Ce³⁺ em solução sulfúrica com ozônio (O₃). Foram usados uma solução sintética obtida a partir da dissolução do nitrato de cério hidratado puro. (Ce(NO₃)₃.xH₂O) em solução de ácido clorídrico e ácido sulfúrico. 333333Diferentes quantidades dessas soluções foram misturadas e colocadas em contato com ozônio. A quantidade de íons Ce⁴⁺ formados e presentes na solução foram medidos por titulação com solução padrão de peróxido de hidrogênio (agente redutor) e a leitura ocorreu em espectrofotômetro de massa no comprimento de onda de entre 350 e 400 nm. Ocorre a redução dos íons Ce⁴⁺ (Eq. 3-15) e oxidação do peróxido de hidrogênio (Eq. 3-16). A formação de íons H⁺ reduz o pH e evitando a hidrólise e precipitação do Ce(OH)₃. Após ozonização, os íons Ce⁴⁺ mostraram-se relativamente estáveis em solução de ácido sulfúrico, sendo reduzidos apenas 5% a 7% m/m para íons Ce³⁺ após 24 horas.



Donohue (1979) realizou um estudo de oxidação fotoquímica do cério em soluções sulfúricas contendo também os demais elementos terras raras. A análise química da amostra de monazita apresentou em sua composição: 44% m/m de Ce, 23% m/m de La, 17% m/m de Pr, 5,0 % m/m de Nd e traços dos demais ETRs. A amostra foi dissolvida em ácido sulfúrico e utilizada nos estudos com radiação ultravioleta. Os resultados mostraram que foi possível separar o cério pela oxidação fotoquímica dos íons Ce³⁺ em solução ácida e isolar os íons Ce⁴⁺ por precipitação na forma de iodato de Ce⁴⁺ ((Ce(IO₃)₄). O iodato de Ce⁴⁺ é menos solúvel que os iodatos dos outros íons ETR³⁺ (Abrão, 1994).

McNeice e Ghahreman (2018) avaliaram o uso dos reagentes oxidantes peróxido de hidrogênio (H₂O₂), hipoclorito de sódio (NaOCl), permanganato de

potássio (KMnO₄) e ácido de Caro (H₂SO₅) na oxidação química do cério presente em uma solução de cloreto de cério. Essa solução foi obtida pela dissolução do nitrato de cério hidratado puro em solução de ácido clorídrico. Foram avaliados os efeitos da dosagem dos reagentes, pH, concentração de cério no licor e temperatura nas cinéticas de oxidação dos íons Ce³⁺ para íons Ce⁴⁺. Os resultados mostraram que 90% do cério foi oxidado com o uso do ácido de Caro em todas as condições testadas e que uma completa oxidação do cério pode ser obtida com o uso de KMnO₄ (25% acima da dosagem estequiométrica de KMnO₄ em qualquer temperatura e pH superior a 2,0). Adicionalmente, apenas 51% do cério foi oxidado com o uso de 150% acima da dosagem estequiométrica do NaOCl na temperatura de 60°C e que uma oxidação de 52% do cério foi obtida com uso de H₂O₂. Os autores citam que as reações mostradas nas Eq. 3-17 e Eq. 3-18 (Ho et al., 2014) ocorreram com a adição de hipoclorito de sódio (NaOCl), as indicadas nas Eq. 3-19 e Eq. 3-20 (Nechaev et al., 2016) quando peróxido de hidrogênio foi usado, as Eq. 3-21 e Eq. 3-22 (Morais e Abreu, 2010; Moraes et al., 2003) para o caso do uso do permanganato de potássio e a Eq. 3-23 para o caso do uso do ácido de Caro. O ácido de Caro é um forte reagente oxidante e é usado na decomposição dos cianetos em aplicações industriais devido a cinética rápida dessa reação (Castrantas et al., 1995). Observe a necessidade de ajuste de pH para evitar a oxidação dos íons cloreto e liberação do gás cloro quando se usa NaOCl. Ocorre a precipitação de MnO₂ e Ce(OH)₄ quando permanganato de potássio é usado.



O livro *Inorganic Syntheses* (Volume II), editado por Conard Fernellius em 1946, cita no capítulo 14 o uso do bromato de potássio (KBrO₃) como um possível agente oxidante do cério (ver Eq. 3-24). Esse reagente tem sido usado com sucesso na

oxidação do cério em escala de laboratório, mas o seu uso em escala industrial é inviável devido ao elevado custo de aquisição. Observou-se que ocorreu a liberação do gás bromo, que necessitará ser captado e tratado no caso do uso desse reagente em aplicações industriais.



Artini et al. (2017) apresentaram em seu estudo as fases cristalográficas formadas durante análise termogravimétrica dos oxalatos de cério, samário e lutécio ((Ce,X)₂(C₂O₄)₃.xH₂O, onde X igual a Sm e Lu). A perda da água de cristalização ocorreu a 227°C em um evento endotérmico e em alta temperatura. Ocorreu liberação de gases CO e CO₂. Adicionalmente, ocorreram as oxidações dos íons Ce³⁺ para íons Ce⁴⁺ e a do CO para CO₂. Houve a formação do composto intermediário: óxido carbonato de terras raras (ETR₂O₂CO₃) e, posteriormente, com o aumento de temperatura houve a geração dos óxidos de terras raras (ETR₂O₃).

Ferreira et al. (2014) realizaram experimentos com o objetivo de separar seletivamente o cério de um licor clorídrico usando os pares permanganato/carbonato e peróxido/ureia. As variáveis temperatura, tempo de residência e pH foram avaliados. O licor clorídrico foi obtido pela dissolução dos óxidos de terras raras puro com ácido clorídrico e apresentou concentração de 50 gL⁻¹ de ETR₂O₃. Os melhores resultados foram obtidos com o par permanganato/carbonato, temperatura de 90°C, tempo de 2 horas e pH inicial do licor de 4,0. Nessa condição, precipitou 100% do cério e houve baixa precipitação das outras terras raras. Enquanto que com o par peróxido/ureia, a remoção de cério foi menor (90%) e houve precipitação considerável das outras terras raras (50%). As condições com par peróxido/ureia foram temperatura de 95°C, tempo de 5 horas e pH inicial do licor de 3,0.

O estudo de decomposição térmica do oxalato de lantânio decahidrato puro (La₂(C₂O₄)₃.10H₂O) na presença de ar foi realizado por Balboul et al. (2002). Esse estudo mostrou que há perda de água de hidratação, em eventos endotérmicos, na faixa de temperatura de 86 a 360°C. A decomposição completa ocorreu a 710°C,

com formação de $(\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3)$ a 360°C , $(\text{La}_2(\text{CO}_3)_3)$ a 400°C , $(\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2)$ a 425°C e $(\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3)$ a 470°C . O objetivo foi obter o La_2O_3 , que é um óxido estável até temperatura de 2050°C . O La_2O_3 é usado em inúmeras aplicações industriais, tais como, catalisador de automóveis, na oxidação catalítica do metano, fabricação de cerâmicas e de arcos de eletrodo de carbono.

Horlait et al. (2012) avaliaram a solubilização dos óxidos obtidos pela calcinação a 1000°C dos oxalatos mistos de terras raras em soluções de HNO_3 , HCl e H_2SO_4 . Os resultados indicaram que a quantidade de Nd na estrutura cristalina dos óxidos ($\text{C}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$) afeta a quantidade de cério a ser dissolvido pelos ácidos. Para o caso onde x igual a 0,10, apenas 4% m/m do cério é dissolvido, com x igual a 0,34, 54% m/m do cério é dissolvido e com x igual a 0,59 houve dissolução completa do cério. Não houve diferenças significativas nos resultados dos ensaios realizados com os diferentes ácidos. Foi observado que com $x < 0,40$ a estrutura cristalina da fluorita foi mantida, para x entre 0,40 e 0,74, houve a formação da estrutura cúbica e para $x > 0,74$, verificou-se a formação da estrutura hexagonal.

Dan et al. (2014) realizaram um estudo de separação por extração por solvente dos íons Ce^{4+} complexados com os íons fluoretos e fosfato em soluções ácidas. O cério foi extraído dos minerais bastnaesita e monazita e foi oxidado a Ce IV através de tratamento térmico. A bastnaesita foi aquecida para decomposição térmica dos carbonatos e a monazita foi lixiviada com soda cáustica e os respectivos hidróxidos de terras raras foram submetidos à secagem em presença de ar. Ambos produtos obtidos, após tratamento térmico, foram lixiviados com solução de ácido sulfúrico e foram usados os extratantes orgânicos fornecido pela Cyanex (Cyanex 923 e P507) na extração seletiva dos íons Ce^{4+} , F^- e PO_4^{3-} . Foi proposto uma rota de processo com duas etapas de oxidação, uma para bastnaesita e outra para monazita, a fim de os íons Ce^{3+} para íons Ce^{4+} na presença de F^- e PO_4^{3-} , seguida de lixiviação com ácido sulfúrico e extração por solvente do Ce^{4+} , F^- e PO_4^{3-} .

O estudo realizado por Gras et al. (2017) indicou a possibilidade de oxidar 87% dos íons Ce^{3+} para íons Ce^{4+} presentes em uma solução contendo sulfatos de cério, lantânio, praseodímio e neodímio. A essa solução foi adicionada solução de soda

cáustica (2 molL^{-1}) na temperatura de 30°C e foi agitada por 3 horas. Os hidróxidos de terras raras gerados com adição de NaOH foram completamente dissolvidos em solução de ácido nítrico. Os íons Ce^{4+} presentes no licor nítrico de terras raras foi extraído seletivamente por um extratante orgânico e a reextração foi realizada com solução diluída de HNO_3 .

Abreu e Morais (2002) realizaram um estudo completo envolvendo a precipitação do sal duplo de sódio e terras raras, com os reagentes Na_2SO_4 e NaOH nas temperaturas de 27 e 70°C e tempos de residência de 0,5 hora a 3 horas. A conversão do sal duplo de sódio e terras raras em hidróxidos de terras raras foi realizada com diferentes dosagens de NaOH e nas temperaturas de 27 e 70°C . A oxidação química dos íons Ce^{3+} ocorreu com a adição dos reagentes ácido de Caro (H_2SO_5), clorato de sódio (NaClO_3), peróxido de hidrogênio/ureia [$\text{H}_2\text{O}_2/(\text{NH}_2)_2\text{CO}$] e permanganato de potássio (KMnO_4). O licor inicial foi obtido pela lixiviação da monazita com ácido sulfúrico. O uso do Na_2SO_4 com dosagem 8,5 vezes a quantidade estequiométrica, temperatura de 70°C e tempo de residência de 1 hora foi a condição mais eficiente, por precipitar menor quantidade do ferro do licor sulfúrico de terras raras e permitir a recuperação de 99% do ítrio. A melhor condição para conversão do sal duplo de sódio e terras raras para os hidróxidos de terras raras foi obtida no tempo de residência de 1 hora, temperatura de 70°C e dosagem 5% a mais que a quantidade estequiométrica de Na_2SO_4 . Os hidróxidos de terras raras tinham em sua composição pequenas quantidades de sulfato e fosfato. Os hidróxidos de terras raras foram lixiviados com ácido clorídrico e esse licor foi usado nos ensaios de oxidação química do cério. O permanganato de potássio removeu 99,9% do cério e houve redução dos íons Mn^{7+} para íons Mn^{4+} , com precipitação do MnO_2 . O sólido obtido apresentou em sua composição 63,7% m/m de cério, 0,03% m/m de outras terras raras, 10,7% m/m de sulfato, 1,54% de fosfato 12,9% de Mn. O cério nesse sólido foi lixiviado com solução de HCl (3 molL^{-1}) e precipitado na forma de oxalato de cério, com adição de ácido oxálico, ou como hidróxido de cério, com o uso de NH_4OH . O oxalato de cério foi calcinado a 800°C para obtenção do CeO_2 com 99,0% de pureza. A recuperação de cério foi de 98%. O sólido obtido após a lixiviação seletiva do cério foi seco e continha em sua composição 84% m/m de Mn e 16% m/m de CeO_2 .

Yanhui et al. (2012) realizaram um estudo de remoção de flúor e fósforo e oxidação do cério presente em concentrado de terras raras contendo os minerais bastnaesita ($\text{ETR}\text{CO}_3\text{F}$) e monazita (ETRPO_4) como portador dos elementos terras raras. Os ensaios foram realizados em forno elétrico contínuo e após mistura do concentrado de terras raras com hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida em várias temperaturas por 60 minutos, os produtos dessas calcinações foram lixiviados com água e as polpas resultantes foram filtradas e geraram as tortas alcalinas. Parte dessas tortas foram lixiviadas com solução de HCl 6 molL^{-1} por 30 minutos e a 90°C para determinação das quantidades de flúor e fósforo, os quais foram direcionados para os licores clorídricos de terras raras. Outra parte dessas tortas foram lixiviadas com ácido sulfúrico e geraram os licores sulfúricos de terras raras, os quais foram submetidos as análises para determinação das concentrações de íons Ce^{3+} e Ce^{4+} . A remoção de flúor e fósforo foi de 95,8% e houve oxidação de 93,7% dos íons Ce^{3+} para íons Ce^{4+} em temperatura de calcinação acima de 300°C . A remoção de flúor e fósforo, sem a utilização de hidróxido de sódio, foi de apenas 37,2%. A Figura 3.5 apresenta um diagrama de blocos dos estudos realizados por Yanhui et al. (2012).

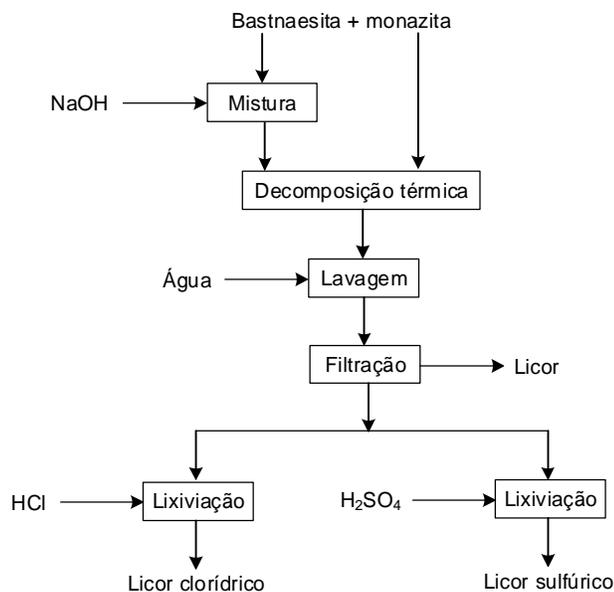


Figura 3.5 – Diagrama de blocos do procedimento usado por Yanhui et al., 2012

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Reagentes

As informações sobre os reagentes usados nesse estudo estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Informações sobre os reagentes utilizados nesse estudo

Reagente	Informações do reagente
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico 97,5% m/m da QUÍMICA MODERNA
CaCO ₃	Calcário comercial 91,0% de pureza e granulometria 100% menor que 74
Ca(OH) ₂	Cal hidratada 95,0% de pureza da Sigma ALDRICH
MgO	Óxido de magnésio 95,0% de pureza da Sigma ALDRICH
NaOH	Soda cáustica 97,0% de pureza da ANIDROL PRODUTOS
H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	Ácido oxálico dihidratado 99,5% de pureza da FMAIA
Na ₂ CO ₃ .xH ₂ O	Carbonato de sódio hidratado 99,9% de pureza da MERCK
HCl	Ácido clorídrico grau pureza analítica (37% m/m) da ANIDROL
CeO ₂	Óxido de Cério IV 99,9% de pureza da MERCK
Ce ₂ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O	Carbonato de Cério III hidratado 99,9% de pureza da ALDRICH
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .xH ₂ O	Oxalato de Cério hidratado 99,9% de pureza da ALDRICH

Os reagentes foram usados nesse estudo como recebidos.

4.2 – Procedimentos Usados nos Ensaios

Para atingir os objetivos desse estudo, as seguintes etapas da parte experimental foram realizadas em escala de laboratório.

- Obtenção dos licores sulfúrico de terras raras não purificado através da lixiviação com água do minério de terras raras processado. O minério de terras raras processado trata-se do minério de terras raras que foi beneficiado (fração <75 µm) (Testa et al., 2016) e depois submetido as etapas de sulfatação e pirólise conforme procedimentos descritos por Berni et al. (2013), Testa et al. (2016) e Teixeira e Silva (2015). Foram realizados ensaios de lixiviação com água do minério de terras raras processado com teores de sólidos de (10±1)%, (20±1)% e (30±1)% m/m e

temperaturas de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Os licores obtidos nas lixiviações com água foram usados nos ensaios de purificação. Os teores de sólidos de 10%, 20% e 30% foram escolhidos com objetivo de avaliar o impacto da quantidade de água na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado, enquanto que as temperaturas de 20°C , 45°C e 70°C foram selecionadas com a intenção de avaliar o efeito dessa variável na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado, sendo o valor máximo de 70°C escolhido já que o minério de terras raras processado após ser submetido a pirólise (700°C) é resfriado antes de ser lixiviado com água (Berni et al. (2013), Testa et al. (2016) e Teixeira e Silva (2015), e, dessa forma, espera-se que a temperatura seja inferior a 100°C (temperatura de ebulição da água na pressão atmosférica).

- Avaliação da melhor condição de purificação do licor sulfúrico de terras raras. Nesses ensaios foi usado somente o licor sulfúrico de terras raras não purificado obtido na lixiviação com água do minério de terras raras processado com $(10\pm 1)\%$ de sólidos e temperatura de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ (ver bloco Purificação I na Figura 4.1). O teor de sólidos de 10% e temperatura de 20°C é a condição proposta na patente elaborada por Berni et al. (2013). A purificação foi realizada com os reagentes CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH ou MgO e em diferentes configurações de purificação: em uma etapa de purificação com aumento do pH até $(5,00\pm 0,20)$ com adição de polpa de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou MgO $(10\pm 1)\%$ m/m ou com adição de solução de NaOH $(10\pm 1)\%$ m/m, ou em duas etapas consecutivas, primeira com adição de CaCO_3 até pH $(3,50\pm 0,20)$ e a segunda com adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao filtrado até pH $(5,00\pm 0,20)$. A configuração em uma etapa é bastante conhecida e descrita na literatura, porém a configuração em duas etapas consecutivas e usando reagentes contendo cálcio em suas composições (Calcário e Cal Hidratada) é uma novidade que será apresentada neste estudo. Os filtrados gerados nessas etapas foram os licores sulfúrico de terras raras purificado ou os licores purificados;

- Avaliação do impacto dos teores de sólidos e das temperaturas na etapa de purificação do licor. Para isso foram avaliados licores sulfúrico de terras raras obtidos com teores de sólidos de $(10\pm 1)\%$, $(20\pm 1)\%$ e $(30\pm 1)\%$ e nas temperaturas de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(45\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Na avaliação do impacto das temperaturas foi fixado

o teor de sólidos de 10%) (ver bloco Purificação II na Figura 4.1), enquanto que a avaliação do impacto dos teores de sólidos foi fixado a temperatura de 20°C (ver bloco Purificação III na Figura 4.1). O objetivo desses ensaios foi avaliar a eficiência de remoção ou a redução das concentrações das impurezas e as perdas das terras raras por coprecipitação que ocorrem quando licores com diferentes concentrações de terras raras e impurezas são purificados em diferentes temperaturas. Nessa avaliação foram usados os reagentes e as condições de purificação que proporcionaram os melhores resultados nos ensaios realizados com licor obtido com (10±1)% de sólidos e temperatura de (20±2)°C na etapa de lixiviação do minério de terras raras processado. Após definição das melhores condições de purificação do licor, foi gerado quantidade adequada para prosseguimento do estudo de fixação térmica do cério (ver bloco Purificação IV na Figura 4.1).

- Avaliação em escala de laboratório das melhores condições de precipitação das terras raras presentes no licor purificado usando os reagentes $H_2C_2O_4$ e Na_2CO_3 (ver bloco Precipitação I na Figura 4.1). Nessa etapa foram obtidos os oxalatos e os carbonatos mistos de terras raras. Essa etapa requereu atenção porque o licor purificado ainda continha algumas impurezas, tais como, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , UO_2^{2+} , e SO_4^{2-} que não poderiam precipitar ou co-precipitar com o produto. O objetivo dessa etapa foi produzir oxalatos ($ETR_2(C_2O_4)_3$) e carbonatos ($ETR_2(CO_3)_3$) mistos de terras raras com menor teor de impurezas e menor consumo de reagentes. Foram realizados ensaios de precipitação nas temperaturas de (20±2)°C e (60±2)°C. Após definição da melhor condição de calcinação (ver bloco Calcinação I e II na Figura 4.1), parte dos óxidos de terras raras foram lixiviados para a produção dos hidróxidos mistos de terras raras com adição de soda cáustica (ver bloco Lixiviação II, Precipitação II, Secagem I e Lixiviação IV na Figura 4.1). Os hidróxidos mistos de terras raras foram usados nos ensaios para avaliar a oxidação térmica do cério e permitir a comparação dos resultados com os obtidos com as calcinações dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras;

- Avaliação dos mecanismos de oxidação térmica do cério através dos ensaios de calcinação dos oxalatos, carbonatos e de secagem dos hidróxidos mistos de terras raras (ver bloco Lixiviação I e II, Precipitação II, Secagem I e Lixiviação IV na

Figura 4.1). Os concentrados de terras raras, $\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ e $\text{ETR}_2(\text{CO}_3)_3$, foram calcinados em mufla em diferentes temperaturas ($450\pm 2^\circ\text{C}$, $700\pm 2^\circ\text{C}$ e $1100\pm 2^\circ\text{C}$) e tempos de residência (2 e 4 horas). Os produtos das calcinações foram lixiviados com soluções de ácido clorídrico grau pureza analítica (37% m/m ou 12 molL^{-1}) para avaliar o grau de oxidação térmica do cério. Os reagentes oxalato de cério puro e carbonato de cério puro foram calcinados e lixiviados com ácido clorídrico grau pureza analítica nas mesmas condições para comparação dos resultados (ver bloco Calcinação III e Lixiviação V na Figura 4.1). Enquanto que os hidróxidos mistos de terras raras foram secos em estufa com circulação de ar e depois lixiviados com solução de ácido clorídrico mais diluída (2 molL^{-1}). A fixação térmica do cério foi explicado através dos resultados das análises térmicas dos concentrados de terras raras (oxalatos, carbonatos e hidróxidos mistos), dos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico grau pureza analítica e pelas difrações de raios X dos reagentes e dos produtos dos ensaios de calcinação.

A Figura 4.1 mostra um diagrama de blocos com os estudos realizados com o licor sulfúrico de terras raras não purificado e a Figura 4.2 apresenta um diagrama de blocos com as etapas dos estudos executados com as amostras de oxalato e carbonato puro de cério.

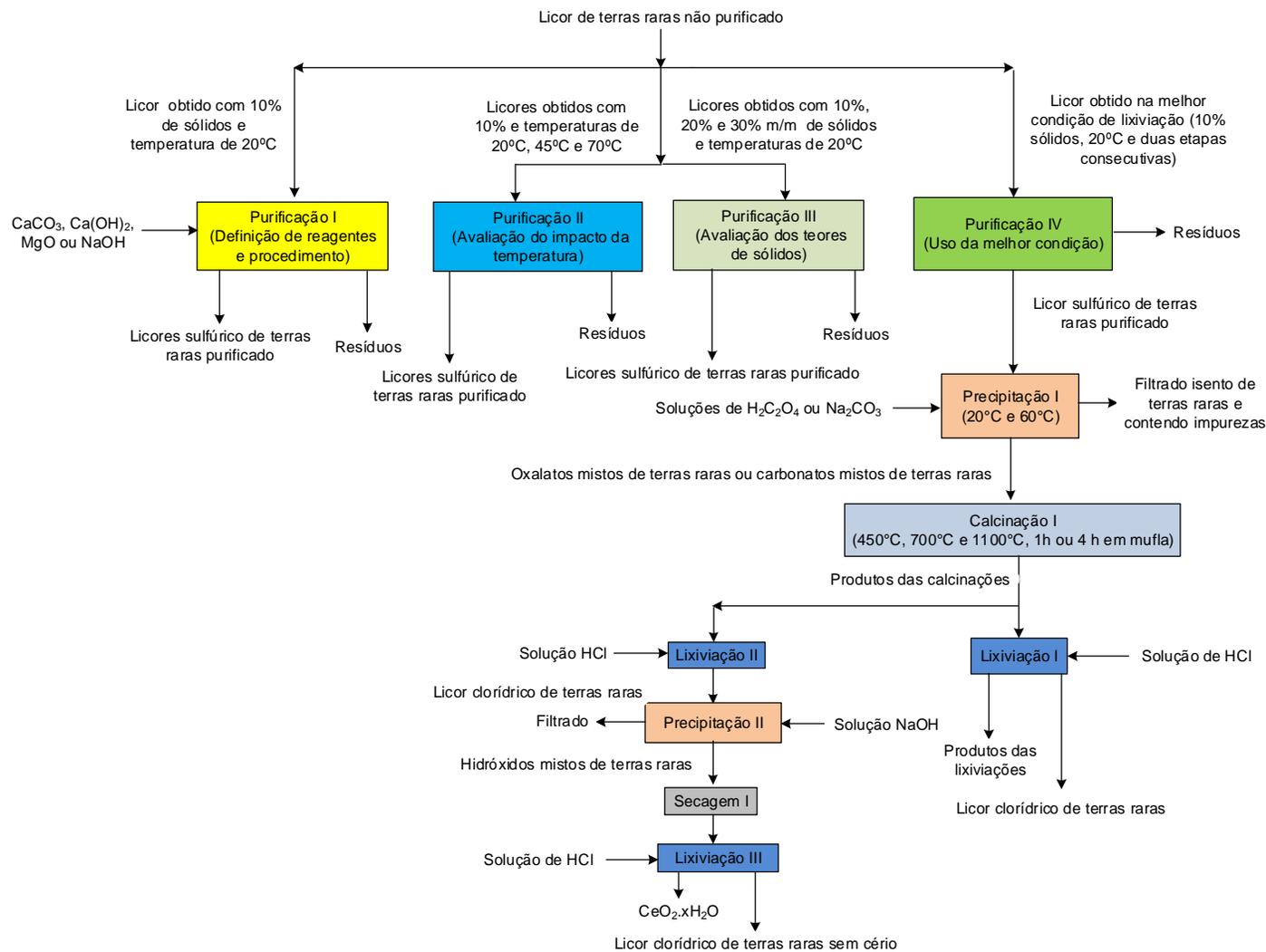


Figura 4.1 – Diagrama de blocos com os estudos realizados a partir do licor de terras raras não purificado

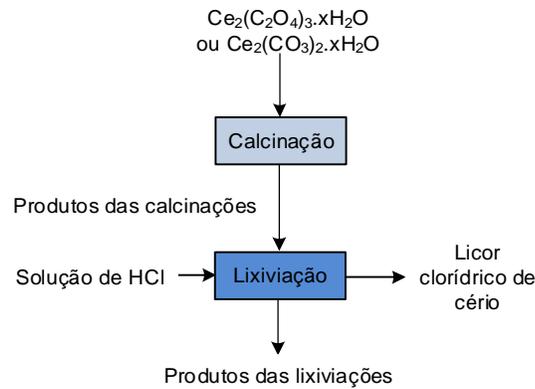


Figura 4.2 – Diagrama de blocos com os estudos realizados com oxalato e carbonato de cério puro

As descrições dos procedimentos usados na purificação do licor sulfúrico de terras raras, na precipitação das terras raras, na calcinação dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras e na lixiviação com solução HCl dos produtos das calcinações serão descritos a seguir.

4.2.1 – Purificação do licor de terras raras

A purificação do licor sulfúrico de terras raras foi realizada com aumento do pH inicial (~1,8) para (5,00±0,20) com adição dos reagentes de neutralização: calcário (CaCO₃), cal hidratada (Ca(OH)₂), óxido de magnésio (MgO) e soda cáustica (NaOH). Foram usadas polpas de CaCO₃, Ca(OH)₂ e MgO contendo (10±1)% m/m e solução de NaOH (10±1)% m/m. No caso das polpas, esse teor de sólidos foi usado pelo fato dos respectivos reagentes serem pouco solúveis em água e com objetivo de facilitar a manutenção dos sólidos em suspensão na polpa por agitação mecânica durante a realização dos ensaios em laboratório.

Foram realizados três ensaios de purificação em uma única etapa com aumento do pH até (5,00±0,20) com adição de cada um dos reagentes individualmente, e com geração do licor sulfúrico de terras raras purificado e da torta seca I (ver Figura 4.3). Foram realizados dois ensaios de purificação em duas etapas, a primeira com adição de polpa de CaCO₃ (10±1)% m/m até pH (3,50±0,20) e geração do licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado e da torta seca I e a segunda com adição de polpa de Ca(OH)₂ (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras parcialmente

purificado para elevar o pH de $(3,50 \pm 0,20)$ até $(5,00 \pm 0,20)$, gerando o licor sulfúrico de terras raras purificado e a torta seca II (ver Figura 4.4).

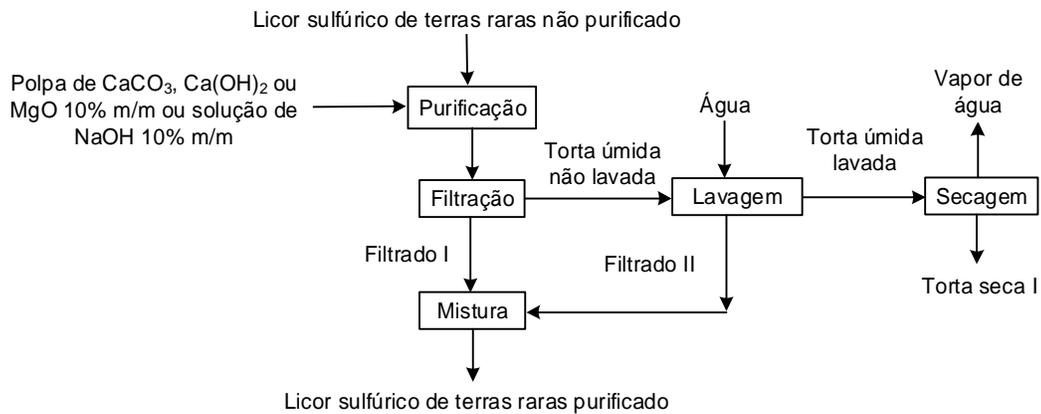


Figura 4.3 – Diagrama de blocos para as etapas de purificação do licor sulfúrico de terras raras em uma única etapa

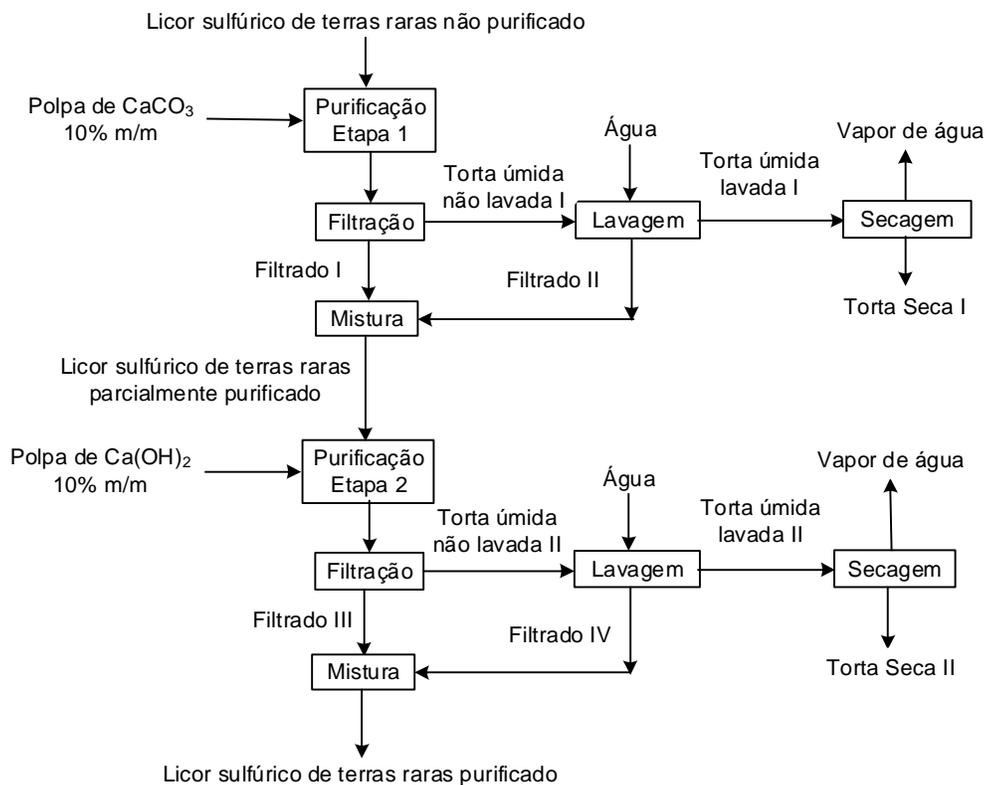


Figura 4.4 – Diagrama de blocos para as etapas de purificação do licor sulfúrico de terras raras em duas etapas consecutivas

As polpas e a solução dos reagentes foram adicionadas ao licor sulfúrico de terras raras não purificado sobre agitação adequada para manter os sólidos

formados em suspensão e de forma lenta, com incremento do pH de 0,50 unidade a cada 30 minutos. Esse incremento e tempo foi usado nesse estudo com objetivo de atingir o equilíbrio e evitar o consumo excessivo de reagentes. Após atingir o pH desejado, as polpas formadas foram mantidas sobre agitação por 2 horas e, após esse tempo, as mesmas foram deixadas descansar por um período de 24 horas para atingir equilíbrio químico. Após esse descanso, as polpas foram filtradas em kitasato com funil de *Bucher* e papel de filtro adequado, gerando, nessa primeira filtração, o filtrado I e a torta úmida não lavada. O filtrado II gerado na lavagem dessa torta foi misturado ao filtrado I, formando o licor sulfúrico de terras raras purificado, no caso dos ensaios realizados em uma única etapa de purificação, ou o licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado, no caso dos ensaios realizados em duas etapas de purificação. As tortas úmidas lavadas foram secas, sendo geradas as tortas secas I.

Nos ensaios realizados em duas etapas de purificação, ao licor de terras raras parcialmente purificado foi adicionado polpa de Ca(OH)_2 (10 ± 1)% m/m para elevar o pH para ($5,00 \pm 0,20$). As polpas foram filtradas em kitasato com funil de *Buchner* e papel de filtro adequado, gerando o filtrado III e a torta úmida não lavada II. O filtrado IV gerado na lavagem dessa torta foi misturado ao filtrado III formando o licor sulfúrico de terras raras purificado. As tortas úmidas foram lavadas com água na proporção (25 ± 1)% m/m de torta úmida e (75 ± 1)% de água e foram secas em estufa a (100 ± 2)°C até peso constante, gerando as tortas secas II. Todos os fluxos foram pesados e analisados para a determinação das recuperações metalúrgicas dos ETR_2O_3 (óxidos de terras raras) e das impurezas.

Foram realizados ensaios com licores sulfúrico de terras raras gerados na etapa de lixiviação do minério de terras raras com teores de sólidos de (10 ± 1)% m/m, (20 ± 1)% m/m e (30 ± 1)% m/m e nas temperaturas de (20 ± 2)°C, (45 ± 2)°C e (70 ± 2)°C. Após definição da melhor condição de purificação do licor, a mesma foi usada na geração de licor sulfúrico de terras raras purificado para esse ser posteriormente utilizado nos ensaios de precipitação das terras raras.

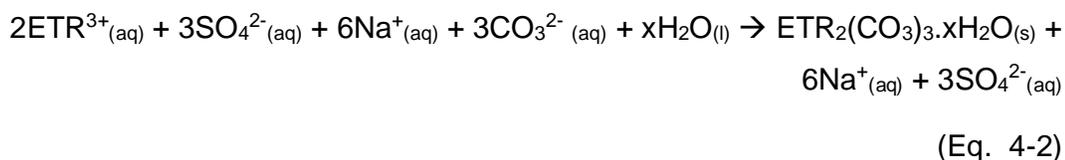
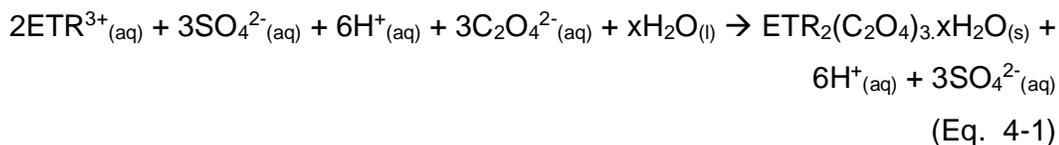
4.2.2 – Precipitação das terras raras

4.2.2.1 – A partir do licor sulfúrico de terras raras purificado

Nos ensaios de precipitação das terras raras foram usadas soluções de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e Na_2CO_3 (5,0±0,1)% m/m. Foram realizados alguns ensaios na temperatura de (20±2)°C. A maior parte das precipitações com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e Na_2CO_3 foram executadas na temperatura de (60±2)°C. A temperatura de (60±2)°C foi usada pelo fato ser citada em vários estudos na literatura (Ru'an et al., 1995; Soe et al., 2008; Yun et al., 2015; Panda et al., 2016). A temperatura de 20°C foi usada como objetivo de avaliar se seria possível obter concentrados mistos de terras raras com qualidade química superior à obtida na temperatura de 60°C. Caso possível, seria uma vantagem já que não haveria necessidade de consumo de uma fonte de energia para promover o aquecimento do licor de terras raras na etapa de precipitação das terras raras.

As soluções dos reagentes foram adicionadas ao licor de terras raras purificado sobre agitação adequada para manter os sólidos formados em suspensão e com dosagem com uma vazão de aproximadamente 6,5 mL/min da solução do reagente calculada para formação lenta dos cristais dos oxalatos ou carbonatos mistos de terras raras.

As quantidades de ácido oxálico ou de carbonato de sódio foram calculadas considerando as reações mostradas na Eq. 4-1 e na Eq. 4-2, respectivamente. As concentrações dos íons elementos terras raras (ETR^{3+}) foram obtidas através das análises química dos licores.



Após adição dos reagentes, as polpas formadas foram mantidas sobre agitação por 2 horas. As mesmas foram filtradas a quente em kitasato com funil de *Buchner* e papel de filtro adequado, gerando o filtrado I e a torta úmida não lavada. A essa torta, foi adicionada água na proporção $(25\pm 1)\%$ m/m de torta úmida e $(75\pm 1)\%$ m/m de água, agitada por 30 minutos com rotação adequada para manter os sólidos em suspensão e depois filtrada, gerando o filtrado II e a torta úmida lavada. A torta úmida foi seca em estufa a $(60\pm 2)^\circ\text{C}$ até peso constante, gerando os oxalatos ou carbonatos mistos de terras raras. Todos os fluxos foram pesados e analisados para a determinação das recuperações metalúrgicas dos ETR_2O_3 e das impurezas.

A Figura 4.5 mostra a solubilidade do ácido oxálico em água (Dean, 1972). A concentração de $(5,0\pm 0,1)\%$ m/m ou, 5 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por 100 g de H_2O , da solução de ácido oxálico foi escolhida para não necessitar de aquecimento da solução durante a realização dos ensaios. Observa-se que para concentrações acima de 10% m/m haveria a necessidade de manter a solução acima de 20°C para manter o ácido oxálico solúvel em água. A temperatura de realização dos ensaios foi a do laboratório, em torno de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$.

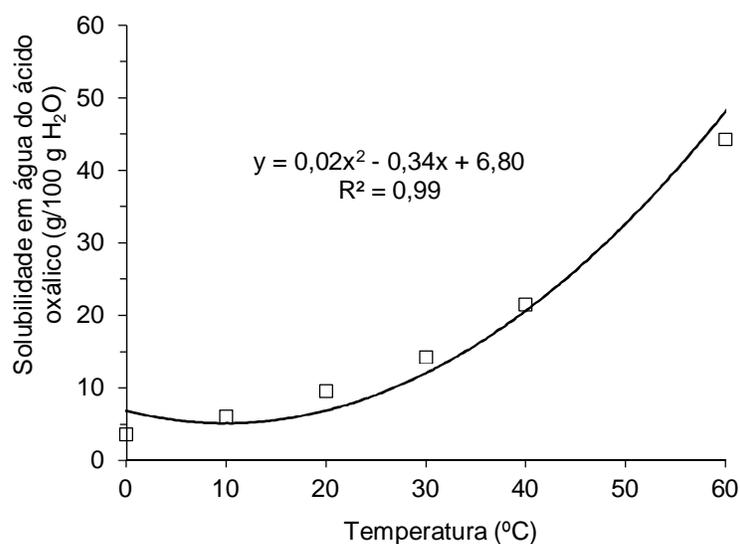


Figura 4.5 – Curva de solubilidade do ácido oxálico em água (Dean, 1972)

Foi escolhida a concentração de 5% ou 5 g de Na_2CO_3 por 100 g de H_2O para a solução de carbonato de sódio devido essa ter sido utilizada nos ensaios com

solução de ácido oxálico. A Figura 4.6 mostra que o carbonato de sódio é mais solúvel em água quando comparado com a solubilidade em água do ácido oxálico e também não houve a necessidade de aquecimento da solução de Na_2CO_3 durante a realização dos ensaios.

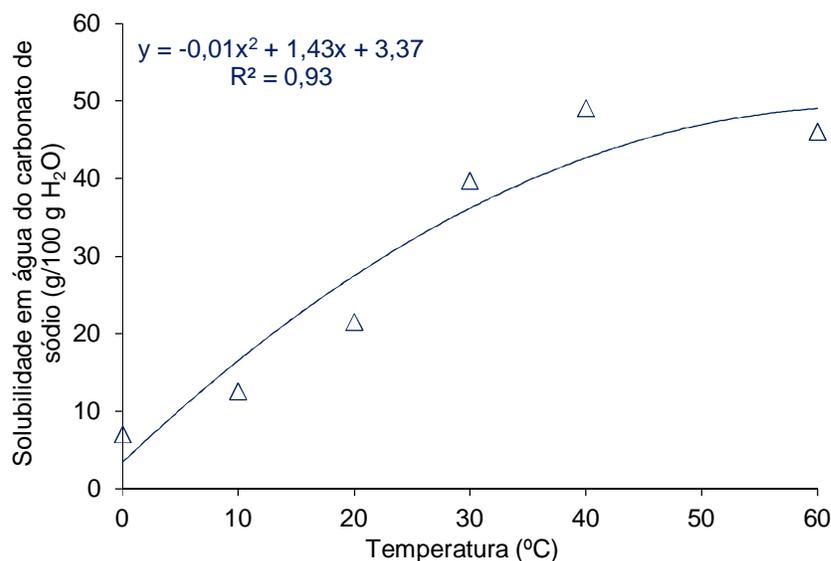


Figura 4.6 – Curva de solubilidade do carbonato de sódio em água (Dean, 1972)

A Figura 4.7 mostra um diagrama de blocos com o procedimento usado na obtenção dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras.

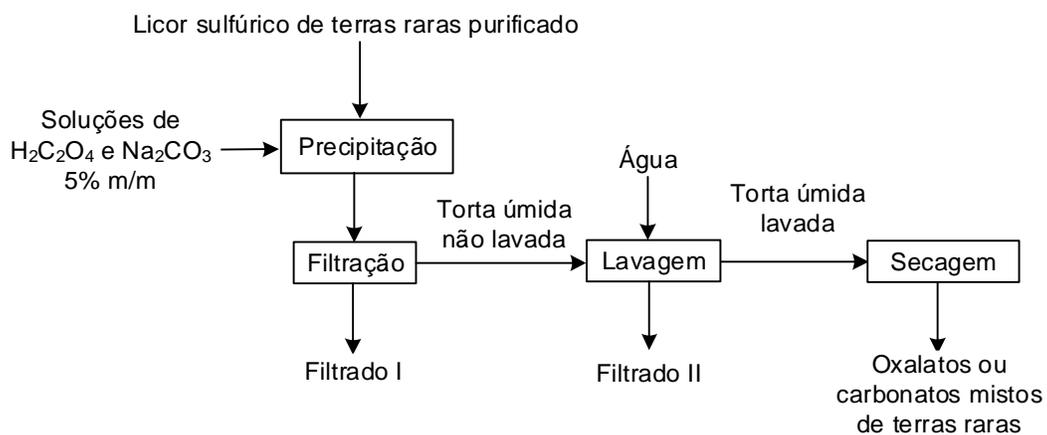
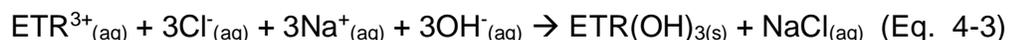


Figura 4.7 – Diagrama de blocos com as etapas da precipitação das terras raras a partir do licor sulfúrico de terras raras purificado

4.2.2.2 – A partir do licor clorídrico de terras raras

Ao licor clorídrico de terras raras foi adicionado solução de NaOH (20±1)% m/m para a precipitação dos hidróxidos mistos de terras raras. A quantidade de solução de NaOH (20±1)% m/m foi calculada considerando um excesso em massa de 10% em relação à quantidade estequiométrica. Esse excesso foi considerado para garantir a precipitação completa dos elementos terras raras presentes na composição do licor clorídrico.

A quantidade estequiométrica de NaOH adicionada ao licor clorídrico foi calculada de acordo com a Eq. 4-3. A razão mássica estequiométrica é de 0,49 tonelada de NaOH para cada tonelada de cloreto de terras raras (ETRCl₃) ou 0,85 tonelada de NaOH para cada tonelada dos ETRs.



Foi realizado um único ensaio com os hidróxidos mistos de terras raras com objetivo de avaliar a oxidação térmica do cério, já que é um assunto bastante explorado e discutido na literatura (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015). Os resultados desse ensaio foram usados para comparar com os obtidos a partir dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras. A obtenção do licor clorídrico de terras raras será descrita no item 4.1.4 desse estudo.

O ensaio foi realizado na temperatura ambiente ((20±2)°C). A polpa foi mantida sobre agitação adequada para manter os sólidos em suspensão e a dosagem da solução do reagente foi realizada em um intervalo de 60 minutos. Após adição de todo reagente, a polpa foi mantida sobre agitação por mais 2 horas. A polpa foi filtrada em kitasato com funil de *Buchner* e papel de filtro adequado, gerando o filtrado I e a torta úmida não lavada. A essa torta foi adicionada água na proporção (25±1)% m/m de torta úmida e (75±1)% m/m de água, agitada por 30 minutos com velocidade adequada para manter os sólidos em suspensão, filtrada com geração do filtrado II e a torta úmida lavada. Essa torta foi seca em estufa a (160±2)°C por 4

horas. Todos os fluxos foram pesados e analisados para a determinação das recuperações metalúrgicas dos ETR_2O_3 e das impurezas.

A Figura 4.8 mostra um diagrama de blocos do procedimento descrito anteriormente.

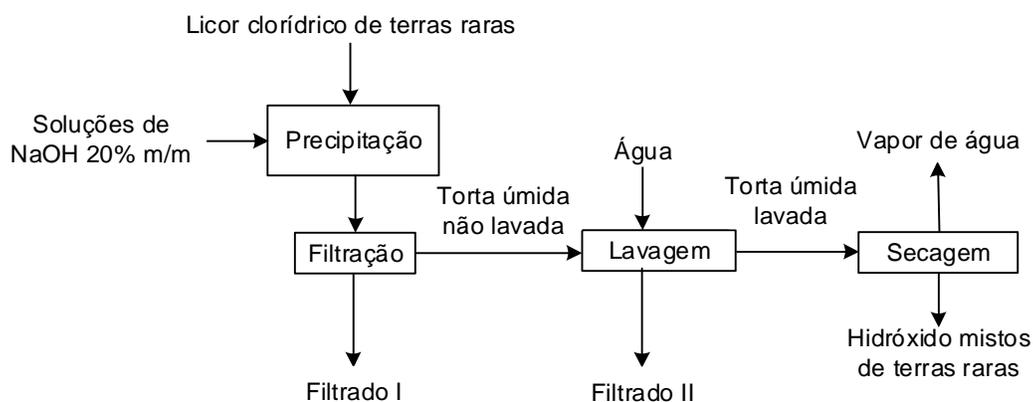


Figura 4.8 – Diagrama de blocos com as etapas da precipitação das terras raras do licor clorídrico

4.2.3 – Calcinação dos oxalatos e carbonatos mistos de terra raras

Os ensaios de calcinação foram realizados em mufla com controle de temperatura.

Os oxalatos e os carbonatos mistos de terras raras foram pesados e colocados até no máximo metade da altura (20 cm) do cadinho de porcelana e mantido no interior da estufa na temperatura e tempo determinados pelo ensaio.

O cadinho foi retirado da mufla e deixado resfriar até a temperatura de 200°C. Depois foi colocado em dessecador e deixado esfriar até a temperatura ambiente (20±2°C). Após ser resfriado, o cadinho foi pesado. As diferenças de peso foram usadas para determinação da perda de massa na etapa de calcinação.

A Figura 4.9 mostra um diagrama de blocos com o procedimento descrito anteriormente.

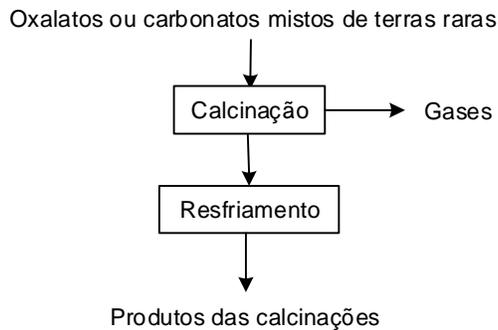


Figura 4.9 – Diagrama de blocos do procedimento usado nos ensaios de calcinação dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras

4.2.4 – Lixiviação clorídrica dos óxidos mistos de terras raras

Aos produtos das calcinações foi adicionada água para formação de uma pasta contendo aproximadamente $(65\pm 1)\%$ m/m de sólidos e $(35\pm 1)\%$ m/m de água. A essa pasta foi adicionado $(75\pm 1)\%$ em massa de solução de ácido clorídrico grau pureza analítica $(37\%$ m/m),. Para o cálculo dos $(75\pm 1)\%$ em massa de solução de HCl 37% m/m, foi considerada somente a massa do produto da calcinação, ou seja, para cada $(25,0\pm 0,5)$ g do produto da calcinação, foi adicionada $(75,0\pm 0,5)$ g de ácido clorídrico 37% m/m. A razão mássica sólido/líquido foi de 1:4.

As polpas formadas foram mantidas sob agitação por 2 horas e aquecidas a $(90\pm 2)^\circ\text{C}$. Após as 2 horas, as polpas foram filtradas a quente em kitasato com funil de *Buchner* e papel de filtro adequado, gerando o filtrado I e a torta úmida não lavada. O filtrado II, gerado na lavagem dessa torta, foi misturado ao filtrado I formando o licor clorídrico de terras raras. As tortas úmidas foram lavadas com água na proporção $(25\pm 1)\%$ m/m de torta úmida e $(75\pm 1)\%$ m/m de água e foram secas em estufa a $(100\pm 2)^\circ\text{C}$ até peso constante, gerando os produtos das lixiviações secas. Todos os fluxos foram pesados e analisados para a determinação das recuperações metalúrgicas dos ETR_2O_3 e das impurezas.

A Figura 4.10 mostra um diagrama de blocos com o procedimento descrito anteriormente.

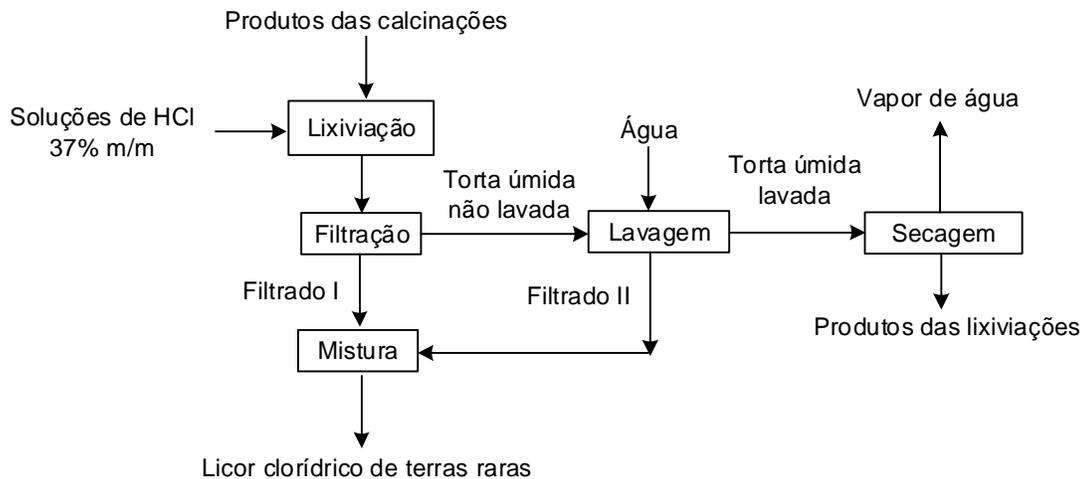


Figura 4.10 – Diagrama de blocos do procedimento usado nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações com solução de HCl 37% m/m

4.2.5 – Lixiviação clorídrica dos hidróxidos mistos de terras raras

Aos hidróxidos mistos de terras raras foi adicionado $(75 \pm 1)\%$ em massa de solução de ácido clorídrico $(2,0 \pm 0,1)$ mol/L, ou seja, para cada $(25,0 \pm 0,5)$ g dos hidróxidos mistos de terras raras foram adicionados $(75,0 \pm 0,5)$ g de solução de HCl $(2,0 \pm 0,1)$ molL⁻¹.

As polpas formadas foram mantidas sobre agitação por 2 horas e na temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Após as 2 horas, as polpas foram filtradas a quente em kitasato com funil de *Buchner* e papel de filtro adequado, gerando o filtrado I e a torta úmida não lavada. O filtrado II, gerado na lavagem dessa torta, foi misturado ao filtrado I formando o licor clorídrico de terras raras. As tortas úmidas foram lavadas com água na proporção $(25 \pm 1)\%$ m/m de torta úmida e $(75 \pm 1)\%$ m/m de água. As mesmas foram secas em estufa a $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ até peso constante, gerando os produtos das lixiviações. Todos os fluxos foram pesados e analisados para a determinação das recuperações metalúrgicas dos ETR_2O_3 e das impurezas.

A Figura 4.11 mostra um diagrama de blocos com o procedimento descrito anteriormente.

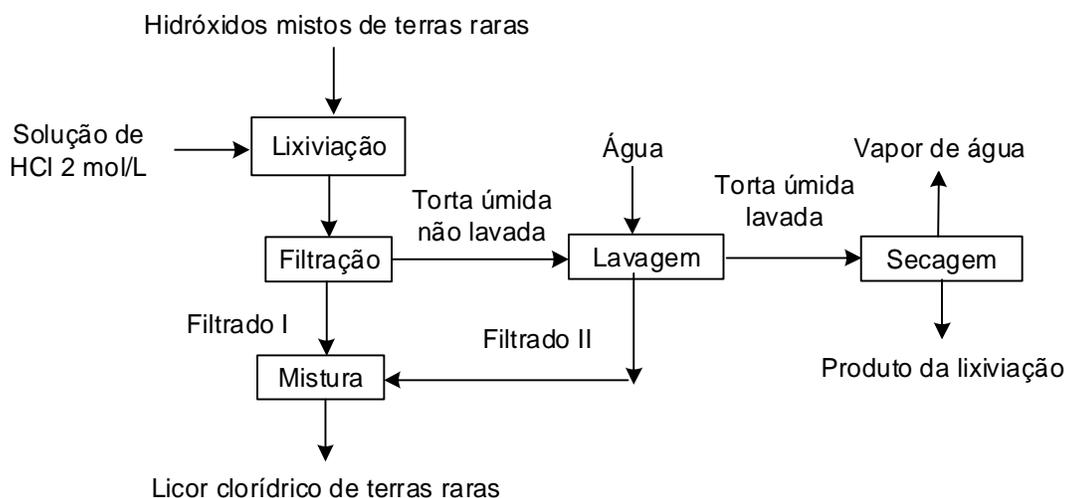


Figura 4.11 – Diagrama de blocos do procedimento usado no ensaio de lixiviação com solução de HCl dos hidróxidos mistos de terras raras

4.3 – Análise Química

Os procedimentos e os métodos de análise química utilizados no estudo são listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Métodos analíticos e procedimentos usados para análises químicas das amostras líquidas

Elemento	Procedimento
Ce, La, Nd, Pr, Sm, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Ti	Diluição com solução de H ₂ SO ₄ 0,5% vol/vol ou solução de HCl 10% vol/vol, dependendo do ácido utilizado na digestão da amostra. Leitura no ICP-OES (<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry</i>), instrumentos da VARIAN modelos VISTA PRO 725 ES.
Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb	Diluição com solução de H ₂ SO ₄ 0,5% vol/vol ou solução de HCl 10% vol/vol, dependendo do ácido utilizado na digestão da amostra. Leitura no ICP-MS (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>), equipamento da PERKIN ELMER modelo NexION 300D.
Fe ²⁺	Titulação com solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,025N.
Fluoretos	Eletrodo de íon seletivo (LaF ₃).

As amostras sólidas foram secas em estufa a (100±2)°C por 3 horas, resfriadas até (20±2)°C e pulverizadas até (95±2)% passante em 74 µm para serem analisadas conforme métodos e procedimentos descrito na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Métodos analíticos e procedimentos usados para análises químicas das amostras sólidas

Elemento	Procedimento
Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Tb, Th, Tm,	Fusão com metaborato de lítio, dissolução com solução 2,5 % m/m de ácido tartárico + 10% v/v ácido nítrico e leitura em ICP-MS.
Na	Solubilização com ácido nítrico e ácido fluorídrico e leitura em ICP-OES.
Al, Ca, Ce, Fe, La, Mg, Mn, Nd, P, Pr, Si, Sm, Ti, Zn	Abertura das amostras por fusão com carbonato de sódio e tetraborato de sódio, dissolução com ácido clorídrico (solução 1:3 vol/vol) e leitura em ICP-OES.
Si (Concentrado de Terras Raras)	Solubilização com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e leitura em ICP-OES.
Cloretos	Fusão com KNO ₃ e KOH e titulação com solução de AgNO ₃ 0,01M.
Fluoretos	Fusão com KNO ₃ e KOH e leitura com eletrodo de íon seletivo.
C e S	Combustão direta e leitura em espectrofotômetro infravermelho LECO CS 844.

4.4 – Difractometria de Raios X

Foi usado o difratômetro Bruker-AXS D8 Advance, com detector Linkey XE com radiação de cobalto, pelo método do pó (Cullity, 1978; Fraundort e Lin, 2004). Os difratogramas coletados foram tratados em software *HighScore Plus* (Panalytical).

4.5 – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises de TG-DTA (Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial) foram realizadas em equipamento NETZSCH STA 449F3, sob atmosfera sintética de ar, em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de 10 K/min até a temperatura limite de 1200°C. Foram utilizados aproximadamente 25 mg de amostra em cada medição.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Purificação do Licor Sulfúrico de Terras Raras

A Tabela 5.1 apresenta a composição química do licor sulfúrico de terras raras não purificado usado nos ensaios de remoção ou redução das concentrações de impurezas.

Tabela 5.1 – Composição química do licor sulfúrico de terras raras não purificado usado nos ensaios de purificação

ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)
4,49 ± 0,11	3,74 ± 0,09	0,89 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,94 ± 0,02	2913 ± 73	421 ± 11

PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade 20°C (g/cm ³)	pH 20°C
1,61 ± 0,04	8,74 ± 0,44	3,41 ± 0,17	16,9 ± 0,4	1,028 ± 0,002	1,81 ± 0,05

A Tabela 5.2 mostra as concentrações individuais dos elementos terras raras do licor sulfúrico de terras raras não purificado.

Tabela 5.2 – Concentrações individuais dos elementos terras raras no licor sulfúrico de terras raras não purificado (mgL⁻¹)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
874 ± 22	1857 ± 46	196 ± 5	645 ± 16	66,1 ± 1,7	16,0 ± 0,4	44,0 ± 1,1	4,29 ± 0,21

Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
7,90 ± 0,40	0,88 ± 0,09	1,42 ± 0,07	<0,20	0,41 ± 0,04	<0,20	17,7 ± 0,4	5,98 ± 0,30

Como o produto principal desse estudo são os elementos terras raras, expressado na forma dos ETR₂O₃, esses foram escolhidos para os cálculos das razões mássicas. O licor sulfúrico de terras raras não purificado contém razão mássica sulfato/ETR₂O₃ de 3,76 kg/kg, seguida de ferro/ETR₂O₃ de 0,65 kg/kg, PO₄³⁻/ETR₂O₃ de 0,36 kg/kg, Mn/ETR₂O₃ e Ca/ETR₂O₃ de aproximadamente 0,20 kg/kg.

As razões mássicas Mg/ETR₂O₃s e Al/ETR₂O₃ são de 0,09 kg/kg, enquanto que as razões mássicas Th/ETR₂O₃ e U/ETR₂O₃ são respectivamente de 1947 e 669 mg/kg. As razões mássicas ETRLs/ETRs, SEG/ETRs e ETRPs/ETRs são respectivamente 95,6% m/m, 3,37% m/m e 1,03% m/m. A razão mássica ETR₂O₃/ETRs é de 1,20 kg/kg. Essas razões mássicas do licor inicial serão comparadas com as obtidas após purificação do licor com os diferentes reagentes.

O licor é ácido devido ao baixo pH (1,81±0,05) medido a (20±2)°C. Tomando como base a concentração de sulfato no licor, a acidez livre é estimada em (17,3±0,4) g H₂SO₄/L. Esse valor foi calculado através da multiplicação da concentração de sulfato no licor, expresso em gL⁻¹, pelo peso molecular do H₂SO₄ (98 g/mol) e dividindo pelo peso molecular do sulfato (96 g/mol).

A densidade do licor foi de apenas (1,028±0,002) g/cm³ medida a (20±2)°C, indicando que houve a necessidade de um grande consumo de água na etapa de lixiviação do minério de terras raras processado para a solubilização dos sulfatos de terras raras formados na reação do fosfato de terras raras (monazita) com ácido sulfúrico. Isso ocorreu pelo fato dos sulfatos de terras raras apresentarem baixa solubilidades em água (Abrão, 1994). Dean (1972) cita que as solubilidades em água do sulfato de cério com nove moléculas de água de hidratação, representado por Ce₂(SO₄).9H₂O, e do sulfato de lantânio anidro ou La₂(SO₄)₃, são respectivamente de 9,84 g por 100 g de H₂O e de 2,33 g por 100 g H₂O a 20°C, enquanto que as solubilidades em água do sulfato ferroso com sete moléculas de água de hidratação ou FeSO₄.7H₂O, do sulfato de alumínio ou Al₂(SO₄)₃, e do sulfato de manganês ou MnSO₄, são maiores, respectivamente de 48,0 g por 100 g H₂O, 36,4 g por 100 g H₂O e de 62,9 g por 100 g H₂O a 20°C.

A análise química do calcário comercial usado nos ensaios é apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Análise química do calcário comercial usado nos ensaios de purificação do licor sulfúrico de terras raras (% m/m)

CaO	Mg	Fe	Al	P	Si	Mn	PF (*)	Outros
50,8	1,76	0,12	0,19	<0,10	0,77	<0,10	43,4	<2,96
± 1,3	± 0,04	± 0,01	± 0,01		± 0,04		± 1,1	

(*) PF: Perda ao fogo

A pureza do calcário comercial é de 90,7%. Observa-se a presença de magnésio, ferro, alumínio e de sílica na composição do calcário comercial. Na etapa de purificação será possível remover ou reduzir as concentrações de ferro, alumínio e sílica, mas não de magnésio. Isso ocorre devido ao hidróxido de magnésio ser precipitado apenas em pH de aproximadamente 10, conforme mostrado pelo valor da constante de equilíbrio do hidróxido de magnésio em água ($K_{ps}=5,6 \times 10^{-12} = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$). Portanto, espera-se aumento nas concentrações de magnésio no licor sulfúrico de terras raras purificado com adição de calcário na etapa de purificação do licor. A análise da perda ao fogo (PF) corresponde a liberação do gás CO_2 , devido a decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio (Ver Eq. 5-1 e Eq. 5-2), e a água de cristalização presentes na composição do calcário comercial (ver Eq. 5-3).



A recuperação dos ETR_2O_3 corresponde a fração da massa dos ETR_2O_3 presentes no licor sulfúrico de terras raras não purificado que está disponível no licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado (Eq. 5-4) ou no licor purificado (Eq. 5-5). As massas dos ETR_2O_3 nos licores foram determinadas pela multiplicação das concentrações dos ETR_2O_3 no licor pelo volume do licor produzido no ensaio. Nos ensaios realizados em duas etapas consecutivas de purificação, primeiro com adição de polpa de calcário até pH ($3,50 \pm 0,20$) e depois de polpa de cal hidratada até pH ($5,00 \pm 0,20$), o licor que alimentou a segunda etapa foi o licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado, ou seja, obtido após adição de polpa de calcário até pH ($3,50 \pm 0,20$). Portanto, dever ser usada a Eq. 5-5 para a determinação da recuperação dos ETR_2O_3 na segunda etapa de purificação.

$$\text{Recuperação de ETR}_{\text{s}_2\text{O}_3} = \frac{(C_{\text{ETR}_{\text{s}_2\text{O}_3 \text{ II}} \text{ no licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado)} \times (\text{Volume de licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado})}{(C_{\text{ETR}_{\text{s}_2\text{O}_3 \text{ I}} \text{ no licor sulfúrico de terras raras não purificado)} \times (\text{Volume de licor sulfúrico de terras raras não purificado purificado})} \times 100$$

(Eq. 5-4)

$$\text{Recuperação de ETR}_{\text{s}_2\text{O}_3} = \frac{(C_{\text{ETR}_{\text{s}_2\text{O}_3 \text{ II}} \text{ no licor sulfúrico de terras raras purificado)} \times (\text{Volume de licor sulfúrico de terras raras purificado})}{(C_{\text{ETR}_{\text{s}_2\text{O}_3 \text{ I}} \text{ no licor sulfúrico de terras raras não purificado)} \times (\text{Volume de licor sulfúrico de terras raras não purificado purificado})} \times 100$$

(Eq. 5-5)

Onde: $C_{\text{ETR}_{2\text{O}_3}}$ são as concentrações dos ETR_{2O_3} nos respectivos licores em gramas por litro. O valor da variável $C_{\text{ETR}_{2\text{O}_3 \text{ I}}}$ é a concentração dos ETR_{2O_3} no licor sulfúrico de terras raras não purificado ($4,49 \pm 0,11$) gL^{-1} (ver Tabela 5.1) e o valor da $C_{\text{ETR}_{2\text{O}_3 \text{ II}}}$ é a concentração dos ETR_{2O_3} no licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado ou após purificação determinadas nos ensaios. Os volumes dos licores são determinados pela divisão das massas dos filtrados (I+II) pelas respectivas densidades.

5.1.1 – Definição da melhor condição de purificação e do reagente de neutralização

Nesse item serão descritos os resultados dos ensaios de purificação do licor sulfúrico de terras raras realizados em duas etapas consecutivas, primeira com elevação do pH até ($3,50 \pm 0,20$) com dosagem de polpa de calcário (10 ± 1)% m/m e a segunda com adição de polpa de cal hidratada (10 ± 1)% m/m para elevar o pH de ($3,50 \pm 0,20$) para pH ($5,00 \pm 0,20$).

Também são avaliados os resultados dos ensaios realizados em uma etapa de purificação com elevação do pH até ($5,00 \pm 0,20$) pela adição apenas de polpa de

calcário (10±1)%, cal hidratada (10±1)% ou MgO (10±1)% m/m. Também foi usada solução de hidróxido de sódio (10±1)% m/m.

5.1.1.1 – Ensaios de purificação em duas etapas consecutivas

A Tabela 5.4 mostra os resultados dos ensaios da primeira etapa de purificação do licor sulfúrico de terras raras realizado com adição de polpa de calcário (10±1)% m/m até pH (3,50±0,20). Os ensaios foram realizados em duplicata: Ensaio 1 e Ensaio 2.

Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios realizados com adição de polpa de calcário (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado até pH (3,50±0,20)

Parâmetro/ Identificação do Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2
Polpa de calcário (10±1)% m/m (g)	353,46 ± 1,06	322,75 ± 0,97
Torta úmida não lavada I (g)	160,01 ± 0,48	127,35 ± 0,38
Massa de Filtrado I (g)	10502,68 ± 30,41	10000,00 ± 30,00
Densidade do Filtrado I medido a (20±2)°C (g/cm ³)	1,017 ± 0,002	1,016 ± 0,002
pH do Filtrado I medido (20±2)°C	3,7 ± 0,2	3,5 ± 0,2
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado I (gL ⁻¹)	4,30 ± 0,11	4,38 ± 0,11
Massa de água de lavagem da torta (g)	480,02 ± 1,44	382,04 ± 1,15
Massa de torta lavada I (g)	165,19 ± 0,50	134,95 ± 0,40
Massa de torta seca I (g)	57,15 ± 0,17	39,98 ± 0,12
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	0,60 ± 0,03	0,49 ± 0,02
Massa de Filtrado II (g)	462,32 ± 1,39	370,30 ± 1,1
Densidade do Filtrado II medido a (20±2)°C (g/cm ³)	1,007 ± 0,002	1,006 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado II (gL ⁻¹)	0,85 ± 0,04	1,00 ± 0,05
Massa do licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado (Filtrado I + Filtrado II) (g)	10597,78 ± 31,79	10370,30 ± 31,11
Densidade do licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado (Filtrado I + Filtrado II) medido a (20±2)°C (g/cm ³)	1,017 ± 0,002	1,016 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado (Filtrado I + Filtrado II) (gL ⁻¹)	4,15 ± 0,10	4,26 ± 0,11
Valor da variável C _{ETR₂O₃ II} para ser usada na Eq. 5-4		
Recuperação de ETR ₂ O ₃ (%) (Eq. 5-4)	99,1 ± 0,3	99,5 ± 0,3

A geração média de torta seca I e o consumo médio de calcário foram respectivamente de $(4,72 \pm 1,18)$ kg e $(3,29 \pm 0,21)$ kg por metro cúbico de licor sulfúrico de terras raras não purificado. O teor médio de ETR_2O_3 na torta seca foi de $(0,55 \pm 0,08)\%$ m/m. O licor de terras raras parcialmente purificado apresentou concentração média de ETR_2O_3 de $(4,21 \pm 0,08)$ gL^{-1} e densidade média medida a $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ foi de $(1,016 \pm 0,002)$ g/cm^3 . O teor de umidade média da torta foi de $(68,1 \pm 4,2)\%$. A recuperação média dos ETR_2O_3 foi $(99,3 \pm 0,4)\%$, ou seja, perda de apenas 0,7% da massa dos elementos terras raras presente no licor sulfúrico não purificado.

A Tabela 5.5 mostra os resultados dos ensaios da segunda etapa de purificação do licor sulfúrico de terras raras realizado com adição de polpa de cal hidratada 10% m/m até pH $(5,00 \pm 0,20)$. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 5.5 – Resultados dos dois ensaios realizados com adição de polpa de cal hidratada (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado até pH (5,00±0,20)

Parâmetro/ Identificação do Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2
Polpa de cal hidratada (10±1)% m/m (g)	66,03 ± 0,20	102,52 ± 0,31
Torta úmida não lavada I (g)	78,77 ± 0,24	131,14 ± 0,39
Massa de Filtrado III (g)	9808,70 ± 29,43	9925,42 ± 29,78
Densidade do Filtrado III a (20±2)°C (g/cm ³)	1,017 ± 0,002	1,015 ± 0,002
pH do Filtrado III a (20±2)°C	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado III (g·L ⁻¹)	4,07 ± 0,10	4,06 ± 0,10
Massa de água de lavagem da torta (g)	236,30 ± 0,71	393,43 ± 1,18
Massa de torta lavada II (g)	68,40 ± 0,21	113,35 ± 0,34
Massa de torta seca II (g)	15,67 ± 0,05	33,64 ± 0,10
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	5,52 ± 0,28	4,50 ± 0,23
Massa de Filtrado IV (g)	237,08 ± 0,71	377,38 ± 1,13
Densidade do Filtrado IV a (20±2)°C (g/cm ³)	1,007 ± 0,002	1,004 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado IV (g·L ⁻¹)	2,09 ± 0,05	1,48 ± 0,04
Massa do no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) (g)	10439,86 ± 30,14	10602,84 ± 30,91
Densidade no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) a (20±2)°C (g/cm ³)	1,017 ± 0,002	1,015 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) (g·L ⁻¹)	4,02 ± 0,10	3,96 ± 0,10
Valor da variável C _{ETR2O3 II} para ser usada na Eq. 5-5		
Recuperação de ETR ₂ O ₃ (%) (pela Eq. 5-5)	96,0 ± 0,3	97,3 ± 0,3

A geração média de torta seca II e o consumo médio de cal hidratada foram respectivamente de (2,40±1,24) kg e (0,82±0,25) kg por metro cúbico de licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado. O teor médio de ETR₂O₃ na torta seca foi de (5,01±1,00)% m/m. O licor de terras raras apresentou concentração média dos ETR₂O₃ de (3,99±0,04) g/L e densidade média medida a (20±2)°C foi de (1,016±0,002) g/cm³. O teor de umidade média da torta foi de (74±5)%. A recuperação média dos ETR₂O₃ foi (96,7±1,2)%, ou seja, perda de apenas 3,3% da massa dos elementos terras raras presente no licor sulfúrico de terras raras parcialmente purificado.

Considerando as duas etapas consecutivas de purificação, a recuperação total de ETR₂O₃ é de (96,0±1,6)% ou perda de ETR₂O₃ de (4,0±1,6)%. O valor 96,0% foi

calculado através da multiplicação da recuperação dos ETR_2O_3 na etapa com adição de calcário (99,3%) pela recuperação dos ETR_2O_3 obtido na etapa com cal hidratada (96,7%). Isso é válido pelo fato de ser duas etapas consecutivas de purificação do licor.

Esses valores serão comparados com os ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH ($5,00 \pm 0,20$) com os reagentes: calcário, cal hidratada, óxido de magnésio e hidróxido de sódio. A Tabela 5.6 apresenta as análises químicas dos licores sulfúrico de terras raras parcialmente purificado com polpa de calcário (10 ± 1)% m/m até pH ($3,50 \pm 0,20$) e do licor purificado após adição de polpa de cal hidratada (10 ± 1)% m/m até pH ($5,00 \pm 0,20$).

Tabela 5.6 – Análise química dos licores de terras raras parcialmente purificado (obtido após adição de calcário até pH $3,50 \pm 0,20$) e purificado (após adição de com cal hidratada até pH ($5,00 \pm 0,20$))

Condição de purificação/ Elementos analisados	ETR_2O_3 (gL^{-1})	ETR^{3+} (gL^{-1})	Ca^{2+} (gL^{-1})	Mg^{2+} (gL^{-1})	Mn^{2+} (gL^{-1})	Fe^{3+} (gL^{-1})	Al^{3+} (mgL^{-1})
Após adição de calcário até pH $3,50 \pm 0,20$	4,21 $\pm 0,08$	3,54 $\pm 0,09$	0,97 $\pm 0,02$	0,45 $\pm 0,01$	0,92 $\pm 0,02$	91 ± 2	209 ± 5
Após adição de cal hidratada até pH $5,00 \pm 0,20$	3,99 $\pm 0,10$	3,35 $\pm 0,08$	1,04 $\pm 0,03$	0,46 $\pm 0,01$	0,94 $\pm 0,02$	0	4,55 $\pm 0,23$

Condição de purificação/ Elementos analisados	PO_4^{3-} (gL^{-1})	Th^{4+} (mgL^{-1})	UO_2^{2+} (mgL^{-1})	SO_4^{2-} (gL^{-1})	Densidade 20°C (g/cm^3)	pH 20°C
Após adição de calcário até pH $3,50 \pm 0,20$	0	0,38 $\pm 0,03$	2,48 $\pm 0,12$	11,5 $\pm 0,3$	1,017 $\pm 0,002$	3,61 $\pm 0,05$
Após adição de cal hidratada até pH $5,00 \pm 0,20$	0	0	0,44 $\pm 0,03$	10,5 $\pm 0,3$	1,016 $\pm 0,002$	5,11 $\pm 0,05$

Observa-se uma redução de 6% na concentração dos ETR_2O_3 do licor de terras raras parcialmente purificado ($4,21 \text{ gL}^{-1}$) em comparação com a do licor não purificado ($4,49 \text{ gL}^{-1}$) e de 5% na concentração dos ETR_2O_3 do licor de terras raras purificado ($3,99 \text{ gL}^{-1}$) em comparação com a do licor parcialmente purificado ($4,21 \text{ gL}^{-1}$). Isso ocorreu devido as perdas de 0,7% m/m e de 3,3% m/m de ETR_2O_3 que ocorreram respectivamente nas etapas de purificação com calcário e com cal hidratada. Essas perdas ocorreram devido a hidrólise dos elementos terras raras pertencentes ao grupo SEG e dos ETRPs, formando os respectivos hidróxidos

insolúveis. A redução da concentração também ocorreu devido as diluições ocasionadas pela adição das polpas de calcário e de cal hidratada. As razões mássicas $ETR_2O_3/ETRs$ igual a 1,20 kg/kg permaneceram as mesmas em ambos os licores, não sofrendo alteração em comparação com a observada no licor sulfúrico de terras raras não purificado.

Ocorreram aumentos nas concentrações dos íons cálcio e de magnésio devido aos reagentes usados na purificação conterem esses elementos em suas composições. Não houve variação significativa na concentração dos íons manganês, enquanto que as concentrações dos íons ferro, alumínio, fosfato, tório, urânio e sulfato sofreram reduções significativas. A Tabela 5.7 mostra as concentrações dos elementos terras raras individuais em cada um dos licores. Os resultados são valores médios dos dois ensaios realizados.

Tabela 5.7 – Concentrações individuais dos elementos terras raras dos licores obtidos após purificação com polpa de calcário até pH 3,5 e depois com polpa de cal hidratada até pH 5,00 (mgL^{-1})

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Licor de terras raras após purificação parcial com adição de polpa de calcário até pH (3,50±0,20)							
810 ± 20	1805 ± 44	179 ± 5	596 ± 15	61,2 ± 1,5	14,3 ± 0,4	41,2 ± 1,0	3,81 ± 0,19
Licor de terras raras purificado após adição de polpa de cal hidratada até pH (5,00±0,20)							
803 ± 20	1692 ± 42	170 ± 4	553 ± 14	54,1 ± 1,4	12,0 ± 0,3	36,2 ± 0,9	3,33 ± 0,17
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
Licor de terras raras após purificação parcial com adição de polpa de calcário até pH (3,50±0,20)							
6,84 ± 0,34	0,79 ± 0,08	1,23 ± 0,06	<0,20	0,45 ± 0,05	<0,20	16,4 ± 0,4	1,22 ± 0,06
Licor de terras raras purificado após adição de polpa de cal hidratada até pH (5,00±0,20)							
5,44 ± 0,27	0,63 ± 0,06	0,92 ± 0,09	<0,20	0,25 ± 0,03	<0,20	14,3 ± 0,4	0,02 ± 0,01

As razões mássicas $ETRLs/ETRs$, $SEG/ETRs$ e $ETRPs/ETRs$ foram respectivamente 95,8% m/m, 3,30% m/m e 0,87% m/m no licor de terras raras parcialmente purificado e de 96,2% m/m, 3,06% m/m e 0,74% m/m no licor de terras raras purificado. Observa-se o aumento das razões mássicas $ETRLs/ETRs$ e diminuição das razões mássicas $SEG/ETRs$ e $ETRPs/ETRs$ nos licores após adições do calcário e depois da cal hidratada em comparação com os verificados no licor

sulfúrico de terras raras não purificado (ver Tabela 5.2). Isso ocorreu devido à maior basicidade dos elementos terras raras pertencentes ao grupo dos ETRLs e a menor basicidade dos elementos terras raras pertencentes ao grupo SEG e dos ETRPs (Abrão, 1994). Entre os elementos terras raras, a maior redução na concentração ocorreu com o elemento químico escândio (Sc), sendo precipitado aproximadamente 99,6% do Sc alimentado no licor não purificado, cuja concentração inicial desse elemento é de $(5,98 \pm 0,30)$ mgL^{-1} (ver Tabela 5.2). Isso se deve devido à baixa basicidade do Sc em comparação com a basicidade dos demais elementos terras raras (Bauer e Lindstrom, 1968; Abrão, 1994).

A recuperação dos ETR_2O_3 e a razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 nos licores não purificado, parcialmente purificado (pH igual a $3,50 \pm 0,20$) e purificado (pH igual a $5,00 \pm 0,20$) são apresentados na Figura 5.1.

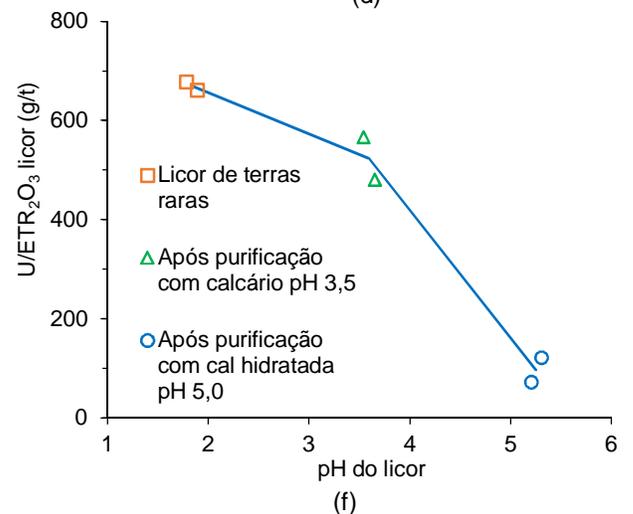
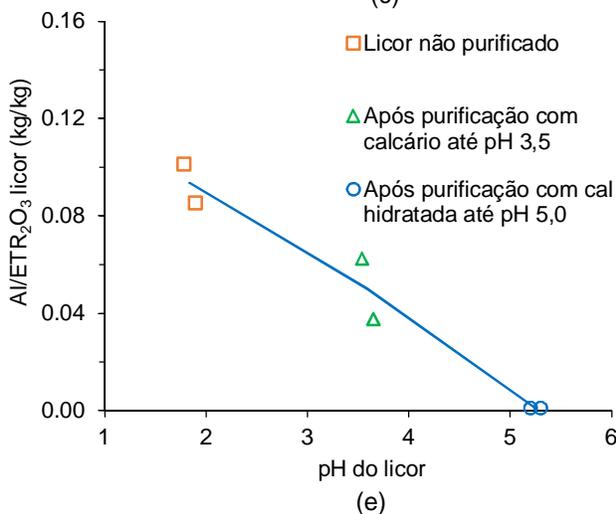
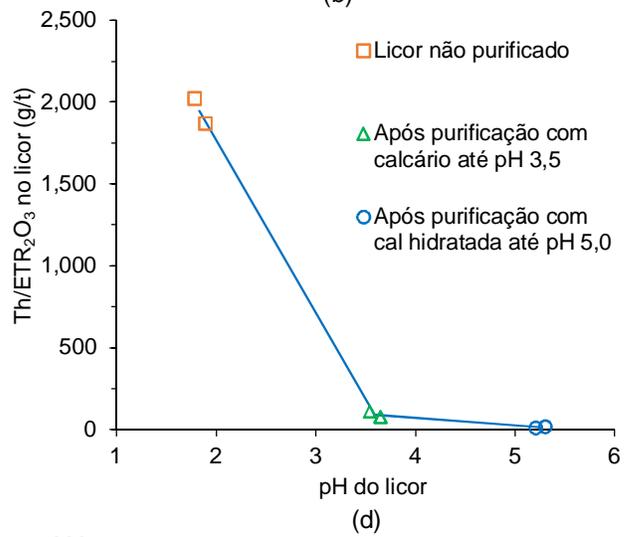
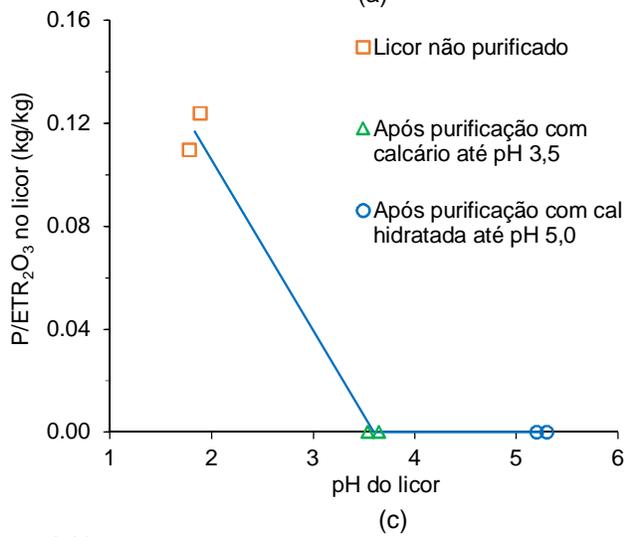
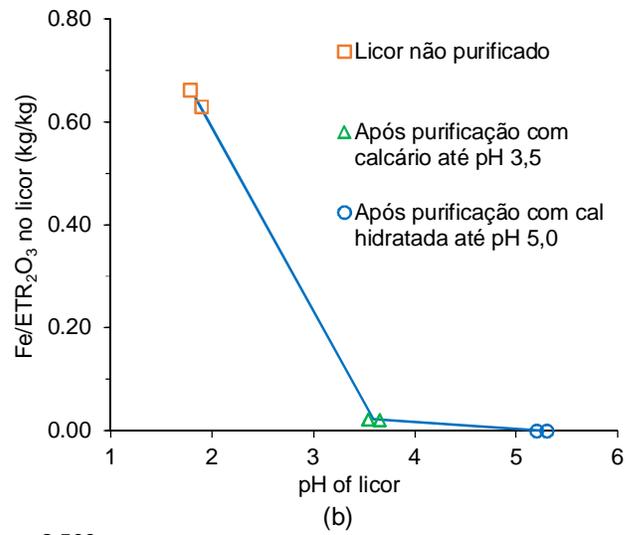
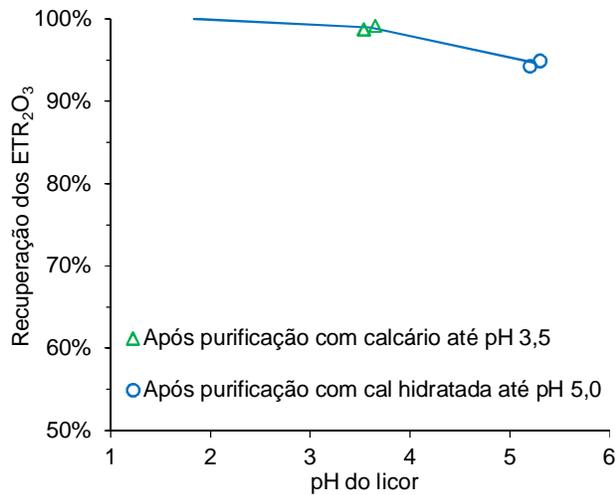
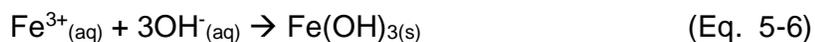


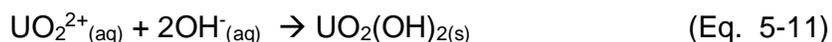
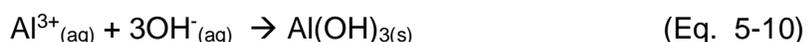
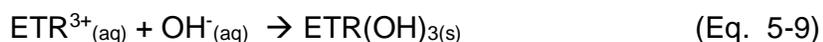
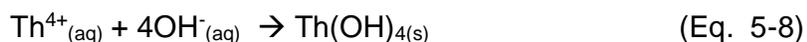
Figura 5.1 – Recuperações dos ETR_2O_3 e razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 no licor não purificado, no licor parcialmente purificado e no licor purificado

Observa-se que houve remoção completa das impurezas Fe^{3+} , PO_4^{3-} e Th^{4+} e reduções significativas nas concentrações dos íons Al^{3+} , UO_2^{2+} e SO_4^{2-} . A remoção do urânio foi mais efetiva na segunda etapa de purificação com adição de polpa de cal hidratada até pH $(5,00 \pm 0,20)$. A razão mássica $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ no licor purificado foi de 96 mg/kg, valor sete vezes menor quando comparado ao verificado no licor de terras raras não purificado (669 mg de U por kg de ETR_2O_3 no licor purificado, ver Tabela 5.1). Houve redução de aproximadamente 40% na concentração de sulfato, sendo de $(16,9 \pm 0,4)$ g/L no licor não purificado e de $(10,5 \pm 0,3)$ g/L no licor purificado.

A remoção dos íons Fe^{3+} ocorreu em pH 3,5 pela formação dos hidróxidos de ferro II ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ver Eq. 5-6), enquanto que as dos íons PO_4^{3-} foram devido a formação do fosfato ácido de cálcio ou CaHPO_4 (ver Eq. 5-7).



As remoções dos íons Th^{4+} e as reduções das concentrações dos íons ETR^{3+} , Al^{3+} e UO_2^{2+} são explicados pelas formações dos respectivos hidróxidos insolúveis em água, conforme mostrados respectivamente nas Eq. 5-8, Eq. 5-9, Eq. 5-10 e Eq. 5-11.



5.1.1.2 – Ensaios de purificação em única etapa

Foram realizados três experimentos com cada um dos reagentes, sendo eles as polpas de calcário (10±1)% m/m, cal hidratada (10±1)% m/m e óxido de magnésio (10±1)% m/m e a solução de hidróxido de sódio (10±1)% m/m, totalizando 12 ensaios. Em cada ensaio foi usado 10 kg de licor de terras raras não purificado, totalizando um consumo de 120 kg de licor de terras raras não purificado.

A Tabela 5.8 mostra os resultados dos ensaios realizados em uma única etapa com adição de polpa de calcário (10±1)% m/m até pH (5,00±0,20).

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de polpa de calcário (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado

Parâmetro/ Identificação do Ensaios	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Polpa de calcário (10±1)% m/m (g)	2836,65 ± 8,51	2622,22 ± 7,87	2207,24 ± 6,62
Torta úmida não lavada I (g)	861,03 ± 2,58	828,30 ± 2,48	863,70 ± 2,59
Massa de Filtrado I (g)	11718,46 ±	11415,99 ±	10851,85 ±
Densidade do Filtrado I a (20±2)°C (g/cm ³)	1,010 ± 0,002	1,012 ± 0,002	1,012 ± 0,002
pH do Filtrado III medido a (20±2)°C	5,18 ± 0,05	5,11 ± 0,05	5,10 ± 0,05
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado I (gL ⁻¹)	1,91 ± 0,05	1,99 ± 0,05	2,05 ± 0,5
Massa de água de lavagem da torta (g)	2583,08 ± 7,75	2484,90 ± 7,45	2591,09 ± 7,77
Massa de torta lavada I (g)	793,29 ± 2,38	796,30 ± 2,39	1012,87 ± 3,04
Massa de torta seca I (g)	446,93 ± 1,34	425,71 ± 1,28	437,02 ± 1,31
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	4,67 ± 0,12	4,83 ± 0,12	4,80 ± 0,12
Massa de Filtrado II (g)	2581,53 ± 7,74	2476,26 ± 7,43	2368,80 ± 7,11
Densidade do Filtrado II a (20±2)°C (g/cm ³)	1,004 ± 0,001	1,005 ± 0,001	1,005 ± 0,001
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado II (gL ⁻¹)	0,21 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,31 ± 0,03
Massa do no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) (g)	14299,99 ± 42,99	13892,25 ± 41,68	13220,65 ± 39,66
Densidade no licor sulfúrico de terras raras purificado a (20±2)°C (Filtrado I + Filtrado II) (g/cm ³)	1,009 ± 0,002	1,011 ± 0,002	1,011 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado I + Filtrado II) (gL ⁻¹)	1,60 ± 0,04	1,67 ± 0,04	1,74 ± 0,04
Recuperação de ETR ₂ O ₃ (%) (Eq. 5-6)	52,0 ± 0,5	52,7 ± 0,5	52,0 ± 0,5

A geração média de torta seca I e o consumo médio de calcário foram respectivamente de $(42,0 \pm 0,9)$ kg e $(23,5 \pm 3,2)$ kg por metro cúbico de licor sulfúrico de terras raras não purificado. O teor médio de ETR_2O_3 na torta seca I foi de $(4,82 \pm 0,02)\%$ m/m. O licor de terras raras apresentou concentração média de ETR_2O_3 de $(1,71 \pm 0,05)$ g/L^{-1} e densidade média medida a 20°C de $(1,011 \pm 0,001)$ g/cm^3 . O teor de umidade média da torta foi de $(48 \pm 7)\%$. A recuperação média de ETR_2O_3 foi $(52,4 \pm 0,6)\%$. Nessa condição, a perda dos ETR_2O_3 foi $(47,6 \pm 0,4)\%$, valor quase 12 vezes maior que a perda observada nos ensaios em duas etapas $(4,0 \pm 1,6\%)$.

A Tabela 5.9 mostra os resultados dos ensaios realizados em uma única etapa com adição de polpa de cal hidratada $(10 \pm 1)\%$ m/m até $\text{pH } 5,00 \pm 0,20$.

Tabela 5.9 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de polpa de cal hidratada (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado

Parâmetro/ Identificação do Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Polpa de cal hidratada (10±1)% m/m (g)	716,81 ± 2,15	703,85 ± 2,11	684,28 ± 2,05
Torta úmida não lavada I (g)	728,46 ± 2,19	665,39 ± 2,00	732,20 ± 2,20
Massa de Filtrado I (g)	9699,48 ±	9776,10 ±	9688,16 ±
Densidade do Filtrado I a (20±2)°C (g/cm ³)	1,015 ± 0,002	1,015 ± 0,002	1,016 ± 0,002
pH do Filtrado III medido a (20±2)°C	5,02 ± 0,05	4,98 ± 0,05	5,04 ± 0,05
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado I (g/L ⁻¹)	3,65 ± 0,09	3,66 ± 0,09	3,76 ± 0,09
Massa de água de lavagem da torta (g)	2185,39 ± 6,56	1895,07 ± 5,69	2196,61 ± 6,59
Massa de torta lavada I (g)	678,40 ± 0,73	665,39 ± 2,00	687,77 ± 2,06
Massa de torta seca I (g)	243,81 ± 0,73	243,37 ± 0,73	244,44 ± 0,73
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	2,63 ± 0,07	2,58 ± 0,06	2,38 ± 0,06
Massa de Filtrado II (g)	2136,64 ± 6,41	1783,43 ± 5,35	2163,30 ± 6,49
Densidade do Filtrado II a (20±2)°C (g/cm ³)	1,007 ± 0,002	1,008 ± 0,002	1,008 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado II (g/L ⁻¹)	1,08 ± 0,03	1,17 ± 0,03	0,92 ± 0,02
Massa do no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) (g)	11836,12 ± 35,51	11559,53 ± 34,68	11851,46 ± 35,55
Densidade no licor sulfúrico de terras raras purificado a (20±2)°C (Filtrado I + Filtrado II) (g/cm ³)	1,014 ± 0,002	1,014 ± 0,002	1,015 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado I + Filtrado II) (g/L ⁻¹)	3,18 ± 0,08	3,27 ± 0,08	3,24 ± 0,08
Recuperação de ETR ₂ O ₃ (%) (pela Eq. 5-6)	85,1 ± 0,8	85,4 ± 0,8	86,5 ± 0,8

A geração média de torta seca I e o consumo médio de cal hidratada foram respectivamente de (23,7±0,1) kg e (6,8±0,2) kg por m³ de licor sulfúrico de terras raras não purificado. O teor médio de ETR₂O₃ na torta seca I foi de (2,48±0,16)% m/m. O licor de terras raras apresentou concentração média de ETR₂O₃ de (3,25±0,03) g/L⁻¹ e densidade média medida a 20°C de (1,014±0,001) g/cm³. O teor de umidade média da torta foi de (64±1)%. A recuperação média de ETR₂O₃ foi (86,0±0,9)%. Nessa condição, a perda de ETR₂O₃ foi (14,0±0,9)%, valor 3,6 vezes maior que a perda observada nos ensaios em duas etapas (4,0±1,6%).

A Tabela 5.10 mostra os resultados dos ensaios realizados em uma única etapa com adição de polpa de óxido de magnésio 10% m/m até pH (5,00±0,20).

Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de polpa de óxido de magnésio (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado

Parâmetro/ Identificação do Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Polpa de óxido de magnésio (10±1)% m/m (g)	422,02 ± 1,27	418,23 ± 1,25	405,46 ± 1,22
Torta úmida não lavada I (g)	409,20 ± 1,23	410,46 ± 1,23	433,23 ± 1,30
Massa de Filtrado I (g)	9938,57 ±	9922,21 ±	9887,05 ±
Densidade do Filtrado I a (20±2)°C (g/cm ³)	1,027 ± 0,002	1,027 ± 0,002	1,025 ± 0,002
pH do Filtrado III medido a (20±2)°C	5,01 ± 0,05	5,08 ± 0,05	5,04 ± 0,05
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado I (gL ⁻¹)	3,48 ± 0,09	3,48 ± 0,09	3,62 ± 0,09
Massa de água de lavagem da torta (g)	1227,59 ± 3,68	1231,38 ± 3,69	1299,70 ± 3,90
Massa de torta lavada I (g)	373,51 ± 1,12	372,54 ± 1,12	403,37 ± 1,21
Massa de torta seca I (g)	108,87 ± 0,33	109,11 ± 0,33	104,59 ± 0,31
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	8,04 ± 0,20	7,91 ± 0,20	7,01 ± 0,18
Massa de Filtrado II (g)	1174,42 ± 3,52	1210,50 ± 3,63	1222,44 ± 3,67
Densidade do Filtrado II a (20±2)°C (g/cm ³)	1,008 ± 0,001	1,007 ± 0,001	1,008 ± 0,001
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado II (gL ⁻¹)	1,04 ± 0,03	1,08 ± 0,03	1,12 ± 0,03
Massa do no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) (g)	11112,99 ± 33,34	11132,71 ± 33,40	11109,49 ± 33,33
Densidade no licor sulfúrico de terras raras purificado a (20±2)°C (Filtrado I + Filtrado II) (g/cm ³)	1,025 ± 0,002	1,025 ± 0,002	1,023 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado I + Filtrado II) (gL ⁻¹)	3,22 ± 0,08	3,22 ± 0,08	3,34 ± 0,08
Recuperação de ETR ₂ O ₃ (%) (pela Eq. 5-6)	79,8 ± 2,2	80,0 ± 2,2	83,1 ± 2,2

A geração média de torta seca I e o consumo médio de óxido de magnésio foram respectivamente de (10,4±0,4) kg e (4,0±0,1) kg por metro cúbico de licor sulfúrico de terras raras não purificado. O teor médio de ETR₂O₃ na torta seca I foi de (7,46±0,72)% m/m. O licor de terras raras apresentou concentração média de ETR₂O₃ de (3,28±0,10) gL⁻¹ e densidade média medida a 20°C de (1,024±0,001) g/cm³. O teor de umidade média da torta foi de (72±2)%. A recuperação média de ETR₂O₃ foi (81,5±2,4)%. Nessa condição, a perda de ETR₂O₃ foi (18,5±2,1%), valor 4,8 vezes maior que a perda observada nos ensaios em duas etapas (4,0±1,6%).

A Tabela 5.11 mostra os resultados dos ensaios realizados em uma única etapa com adição de solução de hidróxido de sódio 10% m/m até pH (5,00±0,20).

Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios de purificação realizados em uma etapa até pH (5,00±0,20) com adição de solução de hidróxido de sódio (10±1)% m/m ao licor sulfúrico de terras raras não purificado

Parâmetro/ Identificação do Ensaio	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Solução de hidróxido de sódio (10±1)% m/m (g)	662,72 ± 1,99	678,40 ± 2,04	646,21 ± 1,94
Torta úmida não lavada I (g)	552,25 ± 1,66	555,84 ± 1,67	562,15 ± 1,69
Massa de Filtrado I (g)	9946,63 ±	9993,98 ±	9940,91 ±
Densidade do Filtrado I a (20±2)°C (g/cm ³)	1,024 ± 0,002	1,023 ± 0,002	1,023 ± 0,002
pH do Filtrado III medido a (20±2)°C	5,02 ± 0,05	4,92 ± 0,05	5,01 ± 0,05
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado I (gL ⁻¹)	2,35 ± 0,06	2,43 ± 0,06	2,39 ± 0,06
Massa de água de lavagem da torta (g)	1656,74 ± 4,97	1667,52 ± 5,00	1686,46 ± 5,06
Massa de torta lavada I (g)	480,67 ± 1,44	451,49 ± 1,35	480,63 ± 1,44
Massa de torta seca I (g)	136,69 ± 0,41	130,81 ± 0,39	129,41 ± 0,39
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	14,2 ± 0,36	14,1 ± 0,35	14,8 ± 0,37
Massa de Filtrado II (g)	1584,93 ± 4,75	1637,56 ± 4,91	1661,07 ± 4,98
Densidade do Filtrado II a (20±2)°C (g/cm ³)	1,008 ± 0,002	1,008 ± 0,002	1,008 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no Filtrado II (gL ⁻¹)	0,88 ± 0,02	0,82 ± 0,02	0,78 ± 0,02
Massa do no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado III + Filtrado IV) (g)	11531,56 ± 34,59	11631,54 ± 34,89	11601,98 ± 34,81
Densidade no licor sulfúrico de terras raras purificado a (20±2)°C (Filtrado I + Filtrado II) (g/cm ³)	1,022 ± 0,002	1,021 ± 0,002	1,021 ± 0,002
Concentração de ETR ₂ O ₃ no licor sulfúrico de terras raras purificado (Filtrado I + Filtrado II) (gL ⁻¹)	2,14 ± 0,05	2,20 ± 0,06	2,16 ± 0,05
Recuperação de ETR ₂ O ₃ (%) (pela Eq. 5-6)	55,4 ± 1,0	57,5 ± 1,0	56,1 ± 1,0

A geração média de torta seca I e o consumo médio de hidróxido de sódio foram respectivamente de (12,7±0,1) kg e (6,4±0,3) kg por metro cúbico do licor sulfúrico de terras raras não purificado. O teor médio de ETR₂O₃ na torta seca I foi de (14,4±0,5)% m/m. O licor de terras raras apresentou concentração média dos ETR₂O₃ de (2,18±0,04) gL⁻¹ e densidade média medida a 20°C de (1,021±0,001) g/cm³. O teor de umidade média da torta foi de (72±1)%. A recuperação média de ETR₂O₃ foi (56,8±1,1)%. Nessa condição, a perda de ETR₂O₃ foi (43,2±1,1%), valor 11 vezes maior que a perda observada nos ensaios em duas etapas (4,0±1,6%).

As recuperações dos ETR₂O₃ e a razões mássicas impurezas/ETR₂O₃ dos licores de terras raras, obtidos nos ensaios de purificação em duas etapas

consecutivas ou em uma etapa, são apresentadas na Figura 5.2. As identificações da legenda CaCO_3 pH 3,5 + Ca(OH)_2 pH 5,0 significa purificação em duas etapas consecutivas: primeiro com adição de CaCO_3 até pH $(3,50 \pm 0,20)$ e depois até pH com dosagem de Ca(OH)_2 até pH $(5,00 \pm 0,20)$, enquanto que as legendas CaCO_3 pH 5,0, Ca(OH)_2 pH 5,0, MgO pH 5,0 e NaOH pH 5,0 significam purificação em uma única etapa com adição dos respectivos reagentes até pH $(5,00 \pm 0,20)$.

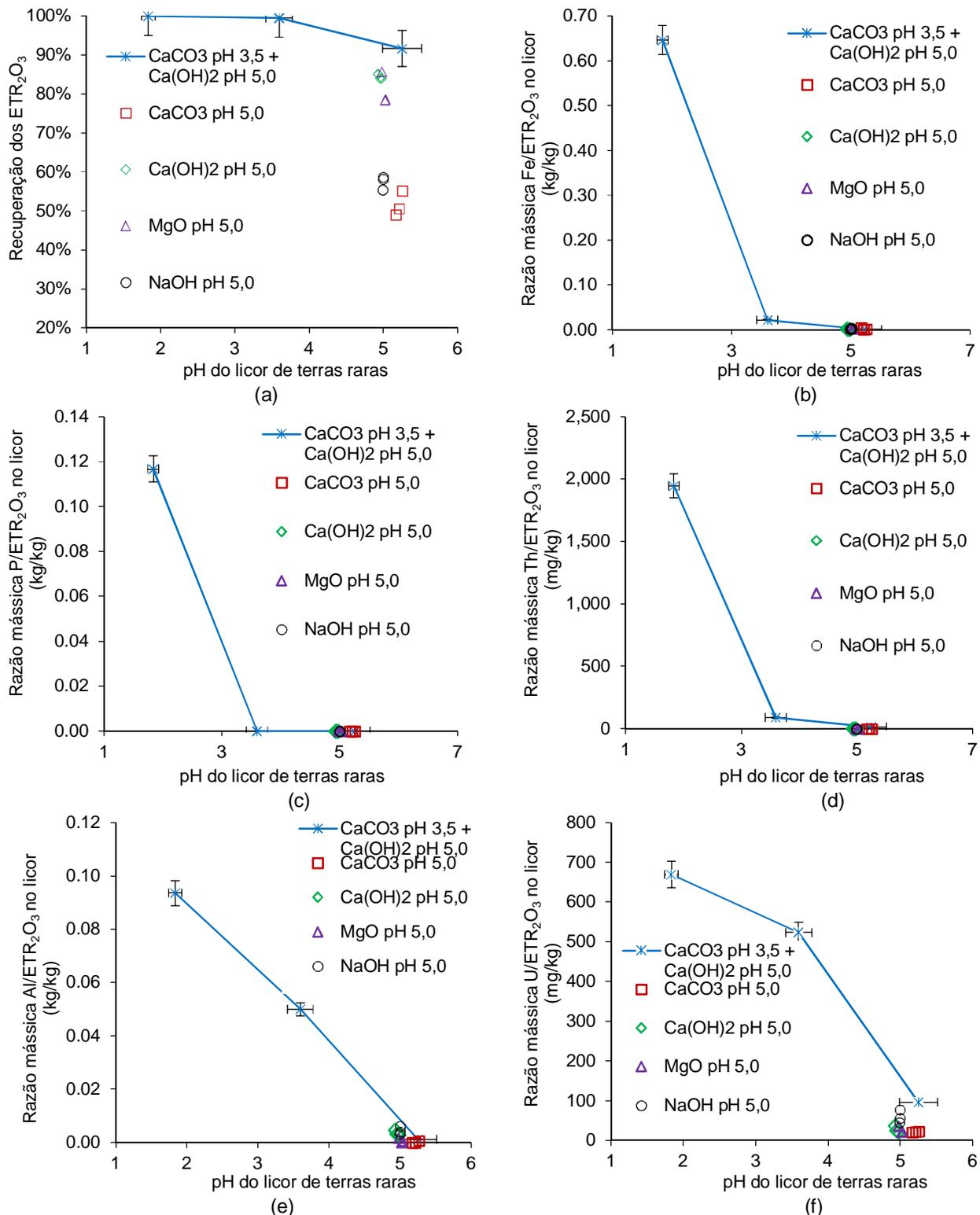


Figura 5.2 – Recuperações dos ETR_2O_3 e razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 nos licores purificados obtidos em duas etapas consecutivas de purificação (adição de calcário até pH 3,5 e adição de cal hidratada até pH 5,0) e em uma etapa até pH 5,0 com adição calcário, cal hidratada, óxido de magnésio ou hidróxido de sódio

As impurezas Fe^{3+} , PO_4^{3-} e Th^{4+} foram completamente removidas e ocorreram reduções significativas nas concentrações dos íons Al^{3+} e UO_2^{2+} quando o pH foi elevado até $(5,00 \pm 0,20)$ com adição dos diferentes reagentes. Porém, as purificações do licor de terras raras realizadas em apenas uma etapa até pH $(5,00 \pm 0,20)$ provoca perdas consideráveis das terras raras, sendo essas de $(47,6 \pm 0,5)\%$ com uso de polpa de CaCO_3 , $(14,0 \pm 0,9)\%$ com o uso de polpa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(18,5 \pm 2,2)\%$ com o uso de polpa de MgO e $(43,2 \pm 1,1)\%$ com o uso de solução de NaOH . As respectivas recuperações dos ETR_2O_3 foram de $(52,4 \pm 0,6\%)$ com polpa de calcário, $(86,0 \pm 0,9\%)$ com polpa de cal hidratada, $(81,5 \pm 2,4\%)$ com polpa de óxido de magnésio e $(56,8 \pm 1,1\%)$ com solução de hidróxido de sódio. Assim, a menor perda de terras raras $(4,0 \pm 1,6\%)$ ou maior recuperação dos ETR_2O_3 $(96,0 \pm 1,82\%)$ ocorreu em duas etapas de purificação: primeiro com adição de CaCO_3 até pH $(3,50 \pm 0,20)$ e depois dosando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até pH $(5,00 \pm 0,20)$.

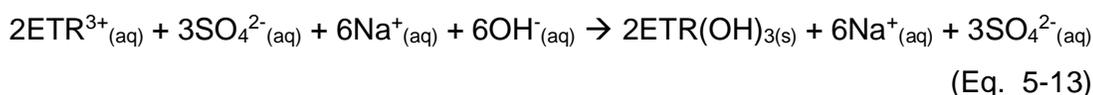
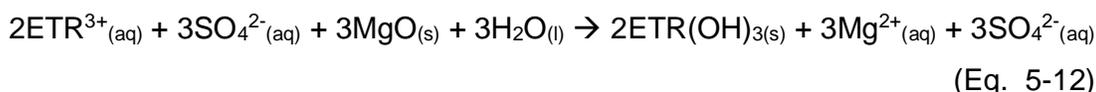
As composições químicas, as densidades e os pH medidos a $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ dos licores de terras raras purificados obtidos com os diferentes reagentes em uma e em duas etapas de purificação são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Composição química dos licores purificado obtidos com diferentes reagentes de neutralização adicionados até pH $(5,00 \pm 0,02)$ em uma e em duas etapas de purificação

Condição e reagente de neutralização/ Elementos analisados	ETR_2O_3 (gL^{-1})	ETR^{3+} (gL^{-1})	Ca^{2+} (gL^{-1})	Mg^{2+} (gL^{-1})	Mn^{2+} (gL^{-1})
CaCO_3 pH 3,5 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 5,0	$3,99 \pm 0,10$	$3,35 \pm 0,08$	$1,04 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,02$
CaCO_3 pH 5,0	$1,71 \pm 0,04$	$1,42 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 5,0	$3,25 \pm 0,08$	$2,71 \pm 0,06$	$0,71 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,02$
MgO pH 5,0	$3,28 \pm 0,08$	$2,73 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,06$	$0,81 \pm 0,02$
NaOH pH 5,0	$2,18 \pm 0,05$	$1,82 \pm 0,04$	$0,64 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,02$

Condição e reagente de neutralização/ Elementos analisados	Al^{3+} (mgL^{-1})	UO_2^{2+} (mgL^{-1})	Sulfato (gL^{-1})	Densidade 20°C (g/cm^3)	pH 20°C
CaCO_3 pH 3,5 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 5,0	$4,55 \pm 0,23$	$0,44 \pm 0,03$	$10,5 \pm 0,3$	$1,016 \pm 0,025$	$5,13 \pm 0,05$
CaCO_3 pH 5,0	$0,40 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,02$	$5,87 \pm 0,15$	$1,011 \pm 0,025$	$5,02 \pm 0,05$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 5,0	$11,4 \pm 1,14$	$0,10 \pm 0,05$	$8,41 \pm 0,21$	$1,015 \pm 0,025$	$4,98 \pm 0,05$
MgO pH 5,0	$2,17 \pm 0,22$	$0,10 \pm 0,05$	$16,4 \pm 0,41$	$1,027 \pm 0,026$	$5,10 \pm 0,05$
NaOH pH 5,0	$9,64 \pm 0,96$	$0,15 \pm 0,08$	$14,3 \pm 0,36$	$1,023 \pm 0,026$	$5,01 \pm 0,05$

As maiores concentrações de sulfatos são observadas nos licores gerados com a adição de óxido de magnésio ($16,4 \pm 0,41 \text{ gL}^{-1}$) e de hidróxido de sódio ($14,3 \pm 0,36 \text{ gL}^{-1}$), devido a formação do sulfato de magnésio (MgSO_4) ou do sulfato de sódio (Na_2SO_4), sais esses solúveis em água, conforme reações mostradas na Eq. 5-12 e na Eq. 5-13. O licor produzido com óxido de magnésio apresentou elevada concentração de magnésio ($2,50 \pm 0,12 \text{ gL}^{-1}$) e o licor obtido com adição de hidróxido de sódio continha maior concentração de sódio ($3,32 \pm 0,15 \text{ gL}^{-1}$).



As menores concentrações de sulfato foram verificadas nos licores purificados que usaram calcário e cal hidratada como reagentes. Isso ocorreu devido a formação do sulfato de cálcio (CaSO_4) insolúvel em água (ver Eq. 5-1). A formação do sulfato de cálcio é o principal motivo apontado por alguns pesquisadores para a elevada perda dos ETR_2O_3 ($>10\% \text{ m/m}$) por coprecipitação quando licores sulfúricos de terras raras são purificados com calcário e/ou cal hidratada. Esse estudo mostra que em duas etapas consecutivas de tratamento, primeiro com adição de polpa de calcário até pH ($3,50 \pm 0,20$) e depois com adição de polpa de cal hidratada até pH ($5,00 \pm 0,20$), as perdas de ETR_2O_3 foram pequenas ($<10\% \text{ m/m}$).

Quase todos íons Al^{3+} e UO_2^{2+} presentes na composição do licor de terras raras não purificado foram eliminados com a elevação do pH até ($5,00 \pm 0,20$). A remoção de urânio foi mais eficiente nos ensaios com adição de polpa de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou MgO até pH ($5,00 \pm 0,20$) (ver Figura 5.2f), atingindo razões mássicas $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ nos licores menores que 30 mg/kg . A razão mássica $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ no licor purificado obtido em uma etapa com o uso de hidróxido de sódio foi de 61 mg/kg , valor intermediário entre os obtidos em todos os ensaios de purificação do licor. A menor eficiência de remoção de urânio ocorreu em duas etapas consecutivas de neutralização, primeiro

com adição de CaCO_3 até pH $3,50 \pm 0,20$ e depois dosando Ca(OH)_2 até pH $5,00 \pm 0,20$, sendo obtida uma razão mássica U/ ETR_2O_3 no respectivo de 97 mg/kg. Essas razões mássicas U/ ETR_2O_3 são bem menores em comparação com a verificada no licor de terras raras não purificado (669 mg/kg, ver Tabela 5.1), mostrando que houve redução de pelo menos 85% no valor dessa razão mássica quando é realizada a purificação do licor.

O consumo de reagentes e a geração de torta seca (torta seca I ou torta seca II) obtidos nos ensaios de purificação com os diferentes reagentes e em diferentes condições de neutralização são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Consumos de reagentes e gerações de tortas secas obtidos dos ensaios de remoção de impurezas com adição de diferentes reagentes de neutralização

Condição de purificação	Consumo de reagente	Geração de resíduo (torta seca I ou torta seca II)
Unidade	(kg/m ³ de licor sulfúrico de terras raras não purificado)	
CaCO_3 pH 3,5 (Torta seca I)	3,29±0,21	4,72±1,18
Ca(OH)_2 do pH 3,5 até pH 5,0 (Torta seca II)	0,82±0,25	2,40±1,24
CaCO_3 pH 3,5 + Ca(OH)_2 pH 5,0 (Torta seca I + Torta seca II)	4,11±0,46	7,12±2,42
CaCO_3 pH 5,0 (Torta seca I)	27,3±2,9	42,0±0,8
Ca(OH)_2 pH 5,0 (Torta seca I)	6,75±0,13	23,7±0,07
MgO pH 5,0 (Torta seca I)	4,01±0,09	10,4±0,31
NaOH pH 5,0 (Torta seca I)	6,44±0,22	13,8±0,10

A menor geração de torta seca ($7,12 \pm 2,42 \text{ kg/m}^3$) foi obtida em duas etapas consecutivas de purificação, primeiro com adição de CaCO_3 até pH ($3,50 \pm 0,20$) e depois dosando Ca(OH)_2 até pH ($5,00 \pm 0,20$). A maior geração de torta seca foi verificada no ensaio com a adição de CaCO_3 até pH ($5,00 \pm 0,20$), sendo de $42,0 \pm 0,8 \text{ kg/m}^3$. O menor consumo de reagente foi verificado no ensaio com polpa de MgO ($4,01 \pm 0,09 \text{ kg/m}^3$), porém esse valor está próximo ao obtido nos ensaios realizados em duas etapas consecutivas de purificação ($4,11 \pm 0,46 \text{ kg/m}^3$).

As composições químicas das tortas secas (torta seca I ou torta seca II) obtidos nos ensaios de remoção das impurezas com adição dos diferentes reagentes e condições de neutralização são mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Composição química das tortas secas obtidas com diferentes reagentes e condições de neutralização do licor de terras raras não purificado

Elementos analisados/ Condição de purificação	CaCO ₃	Ca(OH) ₂ pH 3,5 até pH 5,0	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	MgO	NaOH
	pH 3,5		pH 5,0	pH 5,0	pH 5,0	pH 5,0
(% m/m)						
ETR ₂ O ₃	0,55±0,03	5,01±0,13	4,82±0,12	2,48±0,	7,46±0,19	14,4±0,36
Na ₂ O	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,97±0,05
CaO	15,5±0,39	16,7±0,42	27,6±0,69	18,2±0,	<1,00	<0,68
MgO	1,91±0,05	<0,10	1,43±0,04	<0,10	0,22±0,01	0,22±0,01
Fe ₂ O ₃	35,7±0,89	7,17±0,18	9,79±0,24	16,6±0,	41,8±1,05	33,9±0,85
Al ₂ O ₃	1,17±0,03	15,7±0,39	2,00±0,05	3,01±0,	7,22±0,18	5,85±0,15
P ₂ O ₅	8,67±0,22	<0,10	2,86±0,07	4,71±0,	11,3±0,3	9,25±0,23
Sulfato	29,3±0,73	37,4±0,94	29,2±0,73	45,3±1,	15,9±0,40	25,7±0,64
(mg/kg)						
Sc	563±28	673±34	121±6	199±10	457±23	361±18
Th	1194±60	207±10	226±11	371±19	884±44	699±35
U	99±5	820±41	73±4	118±6	278±14	217±1

O resíduo com maior teor dos ETR₂O₃ foi obtido com adição de NaOH até pH (5,00±0,20). Isso ocorreu devido a formação de sulfato duplo de sódio e terras raras, conforme mostrado na Eq. 5-14.



Todo tório precipitou com aumento do pH até (3,50±0,20) e a torta seca obtida com adição de polpa de CaCO₃ até pH (3,50±0,20) apresentou maior teor de tório em sua composição (1194±60 mg/kg). Uma pequena parte do urânio e alumínio precipitou com aumento do pH até (3,50±0,20), sendo que maiores quantidades desses elementos foram precipitadas entre pH (3,50±0,20) e (5,00±0,20). A torta seca obtida após adição de Ca(OH)₂, para elevar o pH de (3,50±0,20) para

(5,00±0,20), apresentou maior teor de urânio (820±41 mg/kg) e de Al₂O₃ (15,7±0,39% m/m). As tortas secas obtidas nos ensaios de purificação em duas etapas consecutivas apresentaram os maiores teores de Sc em suas composições. Esses maiores teores de Sc nas tortas secas, obtidas em duas etapas consecutivas de purificação, ocorreram devido as menores gerações de massas de tortas secas nesses ensaios.

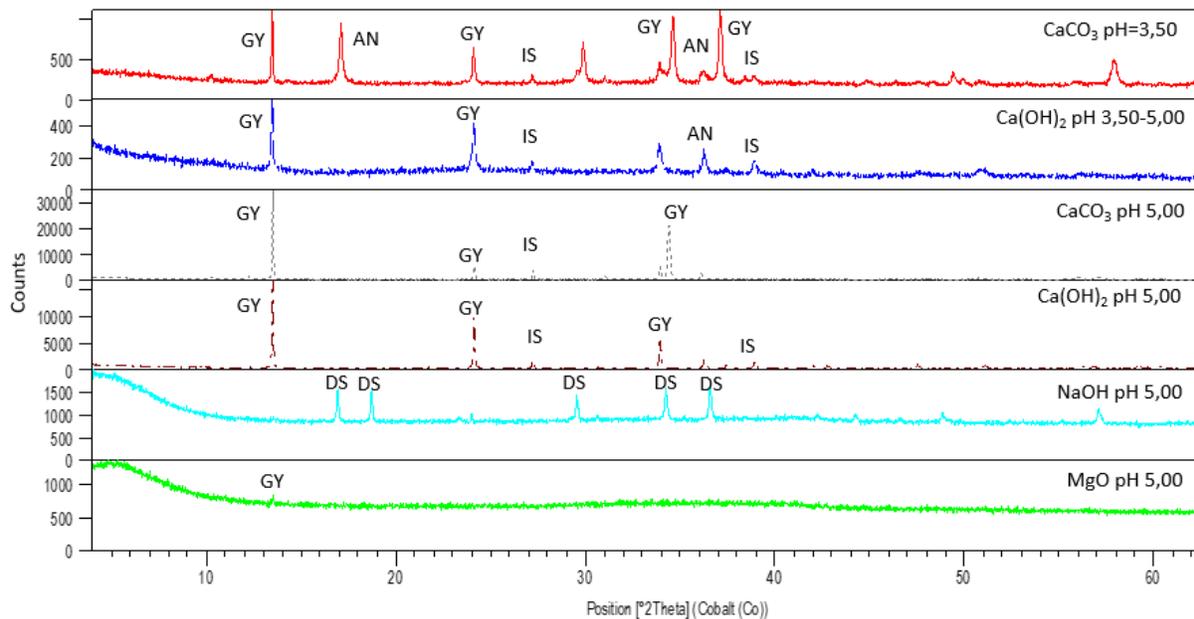
Devido a maior recuperação dos ETR₂O₃, eliminação das impurezas na mesma ordem de grandezas em que foram observadas nos ensaios realizados com os outros reagentes de neutralização até pH (5,00±0,20), menor geração de torta seca e baixo consumo de reagente, a opção da remoção das impurezas do licor sulfúrico de terras raras em duas etapas consecutivas de purificação mostra-se mais adequada para obtenção do licor purificado a ser usado nas etapas seguintes desse estudo.

Dessa forma, são necessários a realização de ensaios adicionais para avaliar o impacto do teor de sólidos e da temperatura na etapa de purificação do licor de terras raras, já que um maior teor de sólidos permite o manuseio de licores de terras raras mais concentrados em ETR₂O₃, o uso equipamentos de menores dimensões e menores consumo de água na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado. A variável temperatura está relacionada a eficiência de resfriamento do minério de terras raras processado e ao consumo de energia nas etapas de purificação. Quanto maior a temperatura do licor de terras raras não purificado, menor será a capacidade térmica do resfriador, porém haveria a necessidade do uso de tanques aquecidos na etapa de purificação do licor.

5.1.1.3 – Difratomia de raios X das tortas secas

A Figura 5.3 apresenta os difratogramas das tortas secas obtidas em diferentes condições de purificação do licor sulfúrico de terras raras: CaCO₃ pH 3,50, adição de polpa de calcário (10±1)% m/m até pH (5,00±0,20), Ca(OH)₂ pH 3,50-5,00, adição

de polpa de cal hidratada (10 ± 1)% m/m para elevar pH de ($3,50\pm 0,20$) até pH ($5,00\pm 0,20$), CaCO_3 pH 5,00, adição de polpa de calcário (10 ± 1)% m/m até pH ($5,00\pm 0,20$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH 5,00, adição de polpa de cal hidratada (10 ± 1)% m/m até pH ($5,00\pm 0,20$), NaOH pH 5,00, adição de solução de hidróxido de sódio (10 ± 1)% m/m até pH ($5,00\pm 0,20$) e MgO pH 5,00, adição de polpa de óxido de magnésio (10 ± 1)% m/m até pH ($5,00\pm 0,20$).



GY: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; AN: $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; IS: sais contendo ferro; DS: sulfato duplo de sódio e terras raras

Figura 5.3 – Difrações de raios X das tortas secas geradas em diferentes condições de purificação do licor sulfúrico de terras raras

Os difratogramas mostram a presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (picos identificados como GY) na maioria das composições das tortas secas, com exceção da torta obtida com adição de NaOH como reagente. Foi detectada também a presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (picos identificados com AN) na torta seca gerada com adição de polpa de calcário (10 ± 1)% m/m até pH ($3,50\pm 0,20$). Há presença de sulfato duplo de sódio e terras raras ou $\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$ (picos identificados com DS) na torta gerada com adição de solução de hidróxido de sódio (10 ± 1)% m/m até pH ($5,00\pm 0,20$). Na maioria dos sais foram identificadas as fases cristalinas contendo ferro (picos

identificados com IS). A maior concentração de impureza no licor sulfúrico de terras raras não purificado era de ferro, com concentração de $2,91 \text{ gL}^{-1}$ (ver Tabela 5.1).

5.1.2 – Impacto do teor de sólidos na etapa de purificação do licor de terras raras

Os licores foram gerados com teores de sólidos de $(10\pm 1)\%$ m/m, $(20\pm 1)\%$ m/m e $(30\pm 1)\%$ m/m e temperaturas de lixiviação com água do minério de terras raras processado de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$.

As composições dos licores de terras raras não purificados obtidos com teores de sólidos de $(10\pm 1)\%$ m/m, $(20\pm 1)\%$ m/m e $(30\pm 1)\%$ m/m e temperaturas de lixiviação com água do minério de terras raras processado de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ usados nos ensaios de purificação são apresentadas na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Composição química dos licores sulfúricos de terras raras não purificados obtidos com diferentes teores de sólidos e temperatura de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado

Teor de sólidos (%/m/m)	ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (gL ⁻¹)	Al ³⁺ (gL ⁻¹)
10	4,49±0,11	3,74±0,09	0,89±0,02	0,41±0,01	0,94±0,02	2913±73	421±11
20	10,5±0,36	8,73±0,22	1,32±0,03	0,88±0,02	2,12±0,05	7,76±0,19	1082±2
30	17,8±0,5	14,8±0,37	1,41±0,04	1,56±0,04	3,66±0,09	12,1±0,3	2522±6

Teor de sólidos (%/m/m)	PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade 20°C (g/cm ³)	pH 20°C
10	1,61±0,04	8,74±0,22	3,41±0,09	16,9±0,	1,028±0,002	1,81±0,05
20	4,64±0,12	23,1±0,6	7,80±0,20	38,7±1,	1,069±0,002	1,65±0,05
30	8,85±0,22	34,5±0,9	12,4±0,3	61,5±1,	1,103±0,002	1,51±0,05

Observa-se que ocorreu aumento nas concentrações de ETR₂O₃, das impurezas e das densidades dos licores com aumento do teor de sólidos, enquanto verifica-se uma tendência de redução no pH dos licores com aumento do teor de sólidos. Não se observa variações significativas nas razões mássica sulfato/ETR₂O₃,

Fe/ETR₂O₃, Mn/ETR₂O₃, Mg/ETR₂O₃, Th/ETR₂O₃ e U/ETR₂O₃, porém ocorreram aumento nas razões mássicas P/ETR₂O₃ e Al/ETR₂O₃ e diminuição na razão mássica Ca/ETR₂O₃ com o aumento do teor de sólidos na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado.

A Figura 5.4 mostra as recuperações dos ETR₂O₃ e as razões mássicas impurezas/ ETR₂O₃ dos licores de terras raras produzidos com teores de sólidos de (10±1)% m/m, (20±1)% m/m e (30±1)% m/m na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado e após os mesmos serem purificados com adição de polpa calcário (10±1)% m/m até pH (3,50±0,20) e depois com adição de polpa de cal hidratada (10±1)% m/m até pH (5,00±0,20) na temperatura de (20±2)°C.

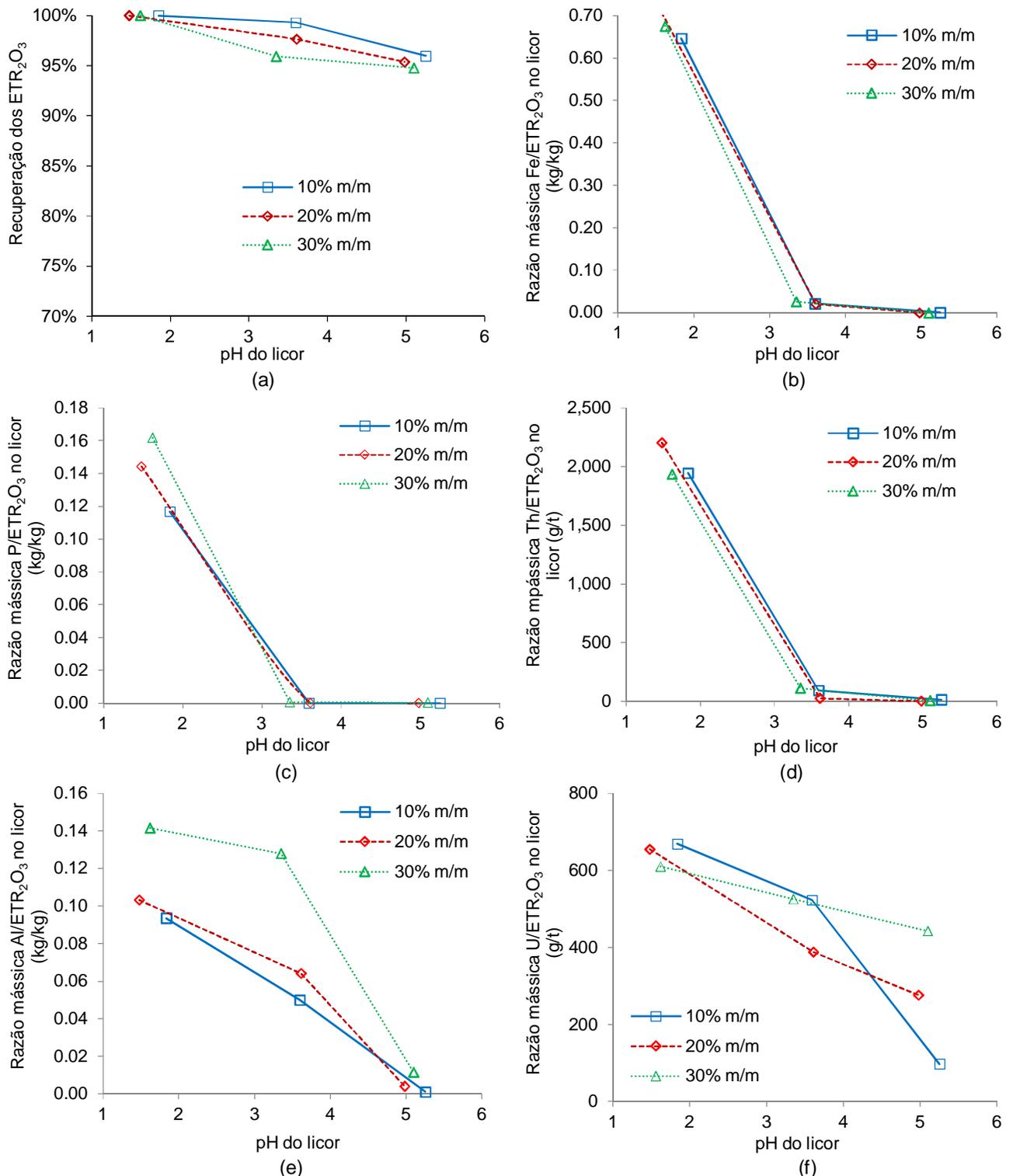


Figura 5.4 – Recuperações dos ETR₂O₃ (a) e razões mássicas impurezas/ ETR₂O₃ nos licores ((b), (c), (d), (e) e (f)) obtidos com diferentes teores de sólidos na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado e após purificação em duas etapas consecutivas na temperatura de 20°C

Houve redução da recuperação dos ETR_2O_3 com aumento do pH em todos os ensaios realizados com os licores sulfúrico de terras raras não purificados gerados com teores de sólidos de $(10\pm 1)\%$ m/m, $(20\pm 1)\%$ m/m e $(30\pm 1)\%$ m/m. Após a purificação do licor em duas etapas consecutivas até pH de aproximadamente $(5,00\pm 0,20)$, as recuperações foram de $(96,0\pm 0,5)\%$ com $(10\pm 1)\%$ m/m de teor de sólidos, $(95,4\pm 0,5)\%$ com $(20\pm 1)\%$ m/m de teor de sólidos e $(94,8\pm 0,5)\%$ com $(30\pm 1)\%$ m/m de teor de sólidos.

Não se observa variações significativas nas remoções de Fe, P e Th. As razões mássicas $\text{Al}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ nos licores foram maiores nos ensaios realizados com os licores de terras raras não purificados obtidos com maiores teores de sólidos.

As recuperações de urânio e de alumínio aumentaram com o aumento do teor de sólidos, sendo respectivamente de $(17,6\pm 0,5)\%$ e $(2,29\pm 0,50)\%$ com $(10\pm 1)\%$ m/m de teor de sólidos, de $(67,8\pm 0,5)\%$ e $(6,07\pm 0,50)\%$ com $(20\pm 1)\%$ m/m de teor de sólidos e $(78,4\pm 0,5)\%$ e $(8,43\pm 0,50)\%$ com $(30\pm 1)\%$ m/m de teor de sólidos. Isso indica que as eficiências de remoção de urânio e alumínio na etapa de purificação dos licores são menores com aumento do teor de sólidos. Observa-se aumento significativo da razão mássica $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ no licor de terras raras purificado com o aumento do teor de sólidos (ver Figura 5.4(f)).

O aumento das razões mássicas $\text{Al}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ e $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ nos licores purificados podem impactar na qualidade química dos concentrados mistos de terras raras. Os licores clorídrico de terras raras obtidos a partir dos concentrados mistos podem causar problemas operacionais, tais como, formação da terceira fase na extração por solvente ou geração de resíduos e produtos com alta radioatividade, na etapa final de separação individual dos elementos terras raras usando as técnicas de extração por solvente ou resina de troca iônica.

As composições químicas, as densidades e os pH medidos a $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ dos licores de terras raras obtidos com diferentes teores sólidos na etapa de lixiviação

com água e após purificação com CaCO_3 até pH ($3,50\pm 0,20$) e com Ca(OH)_2 até pH ($5,00\pm 0,20$) são apresentados respectivamente na Tabela 5.16 e na Tabela 5.17.

Tabela 5.16 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras parcialmente purificado obtidos após adição de polpa de calcário até pH ($3,50\pm 0,20$)

Teor de sólidos	ETR_2O_3 (gL^{-1})	ETR^{3+} (gL^{-1})	Ca^{2+} (gL^{-1})	Mg^{2+} (gL^{-1})	Mn^{2+} (gL^{-1})	Fe^{3+} (gL^{-1})	Al^{3+} (gL^{-1})
10	$4,21\pm 0,11$	$3,54\pm 0,09$	$0,97\pm 0,02$	$0,45\pm 0,01$	$0,92\pm 0,02$	91 ± 2	209 ± 5
20	$9,17\pm 0,23$	$7,64\pm 0,19$	$0,76\pm 0,02$	$1,01\pm 0,03$	$1,95\pm 0,05$	0	$0,59\pm 0$
30	$15,1\pm 0,38$	$12,6\pm 0,32$	$0,85\pm 0,02$	$1,60\pm 0,04$	$3,25\pm 0,08$	0	$1,94\pm 0$

Teor de sólidos (%/m/m)	PO_4^{3-} (gL^{-1})	Th^{4+} (mgL^{-1})	UO_2^{2+} (mgL^{-1})	Sulfato (gL^{-1})	Densidade 20°C (g/cm^3)	pH 20°C
10	0	$0,38\pm 0,01$	$2,48\pm 0,06$	$11,5\pm 0,3$	$1,017\pm 0,002$	$3,61\pm 0,05$
20	0	$0,23\pm 0,01$	$4,04\pm 0,10$	$21,2\pm 0,5$	$1,039\pm 0,002$	$3,71\pm 0,05$
30	0	$1,71\pm 0,04$	$9,02\pm 0,23$	$37,5\pm 1,0$	$1,058\pm 0,002$	$3,45\pm 0,05$

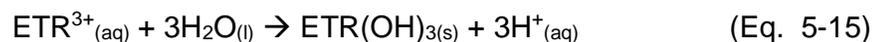
Tabela 5.17 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras purificado obtidos após purificação com polpa de cal hidratada até pH ($5,00\pm 0,20$)

Teor de sólidos (%/m/m)	ETR_2O_3 (gL^{-1})	ETR^{3+} (gL^{-1})	Ca^{2+} (gL^{-1})	Mg^{2+} (gL^{-1})	Mn^{2+} (gL^{-1})	Fe^{3+} (gL^{-1})	Al^{3+} (gL^{-1})
10	$3,99\pm 0,10$	$3,35\pm 0,08$	$1,04\pm 0,03$	$0,46\pm 0,01$	$0,94\pm 0,02$	0	$4,55\pm 0,11$
20	$8,91\pm 0,22$	$7,42\pm 0,19$	$1,46\pm 0,04$	$1,04\pm 0,03$	$1,95\pm 0,05$	0	$0,04\pm 0,01$
30	$14,3\pm 0,36$	$11,9\pm 0,3$	$1,36\pm 0,03$	$1,60\pm 0,04$	$3,12\pm 0,08$	0	$0,16\pm 0,01$

Teor de sólidos	PO_4^{3-} (gL^{-1})	Th^{4+} (mgL^{-1})	UO_2^{2+} (mgL^{-1})	Sulfato (gL^{-1})	Densidade 20°C (g/cm^3)	pH 20°C
10	0	0	$0,44\pm 0,01$	$10,5\pm 0,3$	$1,016\pm 0,002$	$5,11\pm 0,05$
20	0	0	$2,79\pm 0,07$	$19,3\pm 0,5$	$1,037\pm 0,002$	$5,05\pm 0,05$
30	0	0	$7,19\pm 0,18$	$29,4\pm 0,7$	$1,049\pm 0,002$	$4,80\pm 0,05$

Observa-se diminuição das concentrações dos ETR_2O_3 nos licores obtidos após a purificação com polpa CaCO_3 até pH ($3,50\pm 0,20$), sendo de $4,21\pm 0,11 \text{ gL}^{-1}$ com $10\pm 1\%$ de sólidos e de $15,1\pm 0,38 \text{ gL}^{-1}$ com $30\pm 1\%$ de sólidos, e nos licores após purificação com polpa Ca(OH)_2 até pH $5,00\pm 0,20$, sendo de $3,99\pm 0,10 \text{ gL}^{-1}$ com $10\pm 1\%$ de sólidos e de $14,3\pm 0,36 \text{ gL}^{-1}$ com $30\pm 1\%$ de sólidos, em comparação com as observadas nos licores de terras raras não purificado, sendo de $4,49\pm 0,11 \text{ gL}^{-1}$

com $10\pm 1\%$ de sólidos e de $(17,8\pm 0,5)$ gL^{-1} com $30\pm 1\%$ de sólidos. Isso acontece principalmente devido hidrólise de parte dos íons terras raras (ETR^{3+}) presentes no licor formando os respectivos hidróxidos insolúveis com aumento do pH (ver Eq. 5-15).



As composições químicas das tortas secas obtidas após purificação com CaCO_3 até pH $3,50\pm 0,20$ e após purificação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até pH $5,00\pm 0,20$ dos licores gerados com diferentes teores de sólidos e na temperatura de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ são apresentados respectivamente na Tabela 5.18 e Tabela 5.19.

Tabela 5.18 – Composição química das tortas secas obtidas após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes teores de sólidos e temperatura de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ com adição de polpa de calcário $10\pm 1\%$ m/m até pH $(3,50\pm 0,20)$ (% m/m)

Teor de sólidos (%/m/m)	ETR_2O_3 (% m/m)	ETR _s (% m/m)	CaO (% m/m)	MgO (% m/m)	Fe_2O_3 (% m/m)	Al_2O_3 (% m/m)	P_2O_5 (% m/m)
10	$0,55\pm 0,03$	$0,46\pm 0,02$	$15,5\pm 0,4$	$0,80\pm 0,04$	$39,8\pm 1$	$1,21\pm 0,03$	$10,4\pm 0,3$
20	$1,46\pm 0,04$	$1,21\pm 0,03$	$16,1\pm 0,4$	$0,48\pm 0,02$	$23,0\pm 0$	$1,59\pm 0,04$	$7,77\pm 0,19$
30	$1,55\pm 0,03$	$1,29\pm 0,05$	$13,5\pm 0,3$	$0,34\pm 0,02$	$25,5\pm 0$	$0,99\pm 0,05$	$10,3\pm 0,26$

Teor de sólidos (%/m/m)	SiO_2 (% m/m)	MnO_2 (% m/m)	Th (mg/kg)	U (mg/kg)	TiO_2 (% m/m)	Sulfato (% m/m)
10	$1,28\pm 0,03$	$<0,06$	1194 ± 60	99 ± 5	$<0,08$	$29,3\pm 0,7$
20	$<0,80$	$<0,06$	510 ± 25	68 ± 3	$0,14\pm 0,01$	$38,8\pm 1,0$
30	$<0,80$	$<0,06$	483 ± 24	34 ± 2	$0,15\pm 0,01$	$37,1\pm 0,9$

Tabela 5.19 – Composição química das tortas secas s obtidas após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes teores de sólidos e na temperatura de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ com adição de polpa de cal hidratada $10\pm 1\%$ m/m até pH $(5,00\pm 0,20)$ (% m/m)

Teor de sólidos (%/m/m)	ETR ₂ O ₃ (% m/m)	ETRs (% m/m)	CaO (% m/m)	MgO (% m/m)	Fe ₂ O ₃ (% m/m)	Al ₂ O ₃ (% m/m)	P ₂ O ₅ (% m/m)
10	5,00±0,25	4,17±0,21	20,3±0,5	<0,15	4,79±0,12	13,3±0,	0
20	3,37±0,08	2,81±0,07	9,71±0,2	<0.15	5,55±0,14	24,2±0,	0
30	1,04±0,03	0,87±0,04	17,5±0,4	<0.15	2,07±0,05	15,6±0,	0

Teor de sólidos (%/m/m)	SiO ₂ (% m/m)	MnO ₂ (% m/m)	Th (mg/kg)	U (mg/kg)	TiO ₂ (% m/m)	Sulfato (% m/m)
10	<0,80	<0,06	207±10	820±41	<0,08	37,4±0,9
20	0,93±0,05	0,090±0,00	53±3	263±13	<0,08	38,5±1,0
30	<0,80	0,070±0,00	97±5	68±3	<0,08	48,1±1,2

Nos ensaios de purificação dos licores de terras raras, obtidos com diferentes teores de sólidos e temperatura de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ com adição de polpa de calcário, observa-se aumento do teor dos ETR₂O₃ nas tortas secas.

As quantidades de tortas secas e os consumos de reagentes obtidos após purificação dos licores de terras com adição de polpa de CaCO₃ até pH $(3,50\pm 0,20)$ e depois com dosagem de polpa de Ca(OH)₂ até pH $(5,00\pm 0,20)$, além do total de torta seca gerada nas duas condições de purificação do licor de terras raras, são apresentadas respectivamente na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Geração de torta seca e consumos dos reagentes obtidos nos ensaios de purificação do licor de terras raras não purificado produzidos com diferentes teores de sólidos e temperatura de 20°C após adição de calcário até pH (3,50±0,20) e de depois com dosagem de cal hidratada até pH (5,00±0,20)

Teor de sólidos usados na lixiviação com água a (20±2)°C (%m/m)	Consumo de reagente (kg/m ³)	Geração de torta seca (kg/m ³)
Com dosagem de polpa de CaCO ₃ 10±1% m/m até pH (3,50±0,20)		
(Torta seca I)		
10	3,29±0,21	4,72±1,18
20	13,8±0,7	46,3±2,3
30	17,7±0,9	64,7±3,2
Com dosagem de polpa de Ca(OH) ₂ 10±1% m/m até pH (5,00±0,20)		
(Torta seca II)		
10	0,82±0,25	2,40±1,24
20	2,00±0,10	4,33±0,22
30	5,06±0,25	17,4±0,87
Após adição de CaCO ₃ até pH (3,50±0,20) e dosagem de Ca(OH) ₂ até pH (5,00±0,20)		
(Torta seca I + Torta seca II)		
10	4,11±0,46	7,12±2,42
20	15,8±0,79	50,7±2,53
30	22,8±1,14	82,1±4,1

As maiores gerações de tortas secas por metro cúbico de licor de terras raras não purificado ocorreram na etapa de purificação com adição de polpa de CaCO₃ até pH (3,50±0,20) e houve aumento nas gerações de tortas secas e nos consumos de reagentes por metro cúbico de licor de terras raras não purificado com o aumento dos teores de sólidos usados na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado.

As menores gerações de tortas secas e os menores consumos de reagentes por metro cúbico de licor de terras raras não purificado ocorreram nos ensaios com licor produzido com (10±1)% m/m de sólidos na etapa de lixiviação com água, sendo consumido (3,29±0,21) toneladas de CaCO₃ e (0,82±0,25) tonelada de Ca(OH)₂ por metro cúbico de licor de terras raras e gerado (4,72±1,18) toneladas de torta seca I e (2,40±1,24) toneladas de torta seca II por metro cúbico de licor de terras raras.

Portanto, no próximo item a ser avaliado serão fixados o teor de sólidos de (10±1)% m/m a serem usados na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado e será avaliado o impacto as temperaturas de (20±2)°C, (45±2)°C e (70±2)°C na purificação do licor sulfúrico de terras raras.

5.1.3 – Impacto da temperatura na etapa de purificação do licor de terras raras

Na realização desses ensaios foram usados os licores de terras raras não purificados obtidos após a lixiviação do minério de terras raras processado. Os licores foram gerados com temperatura de lixiviação de (20±2)°C, (45±2)°C e (70±2)°C e teor de sólidos de (10±1)% m/m. As composições dos licores de terras raras não purificados obtidos nessas condições e usados nos ensaios de purificação em temperaturas diferentes são apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Composição química dos licores sulfúricos de terras raras não purificados obtidos com diferentes temperaturas e teor de sólidos de 10±1% m/m

Temperatura (°C)	ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)
20	4,49±0,11	3,74±0,09	0,89±0,02	0,41±0,01	0,94±0,02	2913±7	421±1
45	4,72±0,12	3,93±0,10	0,72±0,02	0,43±0,01	0,94±0,02	2492±6	613±1
70	4,76±0,12	3,96±0,10	0,58±0,01	0,45±0,01	0,95±0,02	1633±4	572±1

Temperatura (°C)	PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade (20±2)°C	pH (20±2)°C
20	1,61±0,04	8,74±0,22	3,41±0,09	16,9±0,	1,028±0,002	1,80±0,05
45	1,24±0,03	7,48±0,19	3,66±0,09	19,8±0,	1,030±0,002	1,70±0,05
70	0,44±0,01	6,87±0,17	3,91±0,10	17,8±0,	1,025±0,002	1,72±0,05

A Figura 5.5 mostra as recuperações dos ETR₂O₃ e as razões mássicas impurezas/ETR₂O₃ nos licores de terras raras produzidos em temperatura de (20±2)°C, (45±2)°C e (70±2)°C e teor de sólidos de (10±1)% m/m. Esses licores foram purificados com adição de polpa calcário (10±1)% m/m até pH (3,50±0,20) e depois com adição de polpa de cal hidratada (10±1)% m/m até pH (5,00±0,20) nas temperaturas de (20±2)°C, (45±2)°C e (70±2)°C.

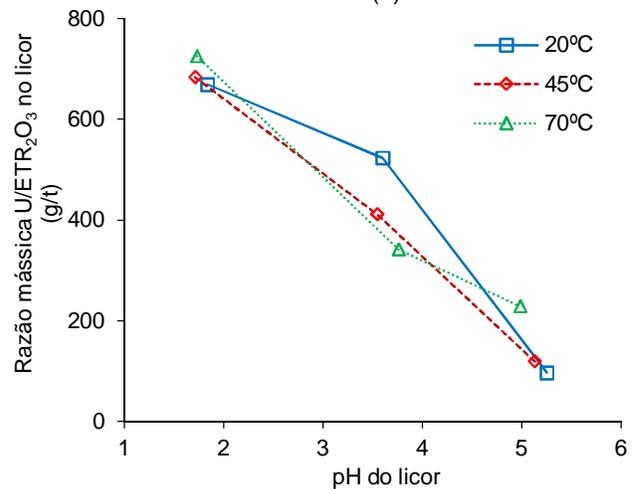
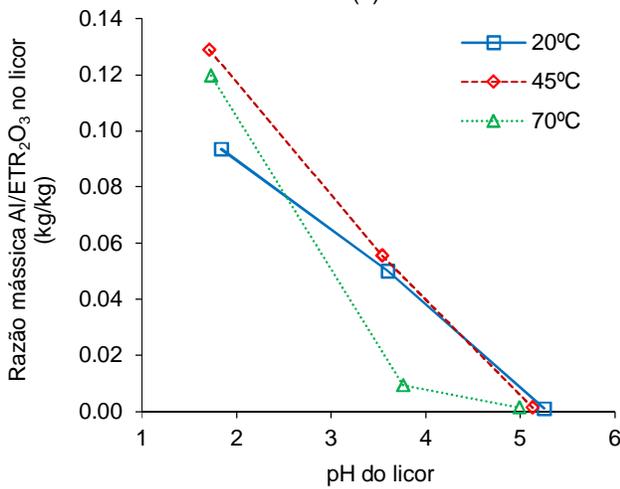
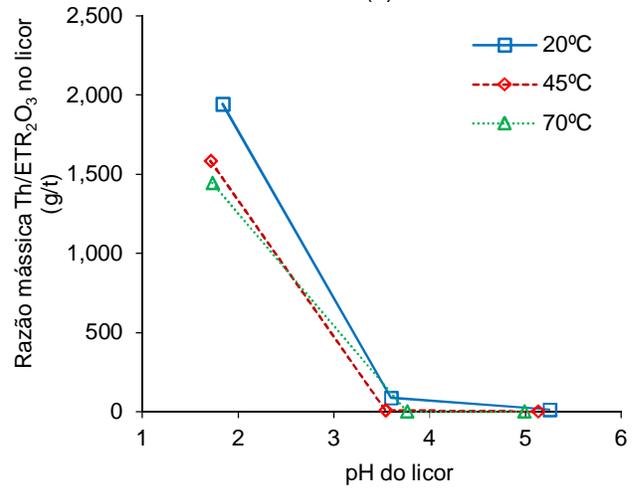
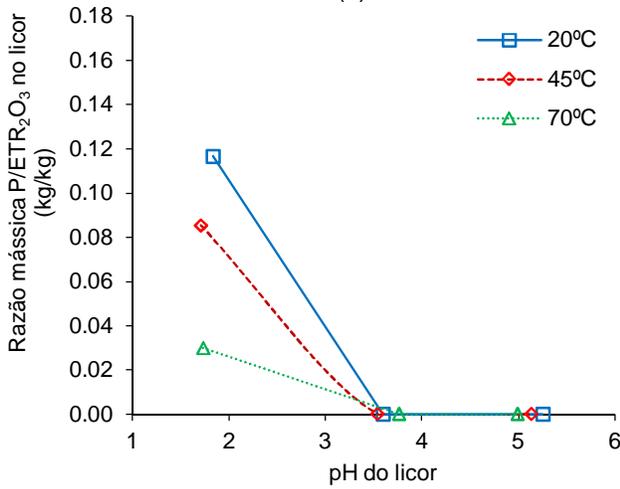
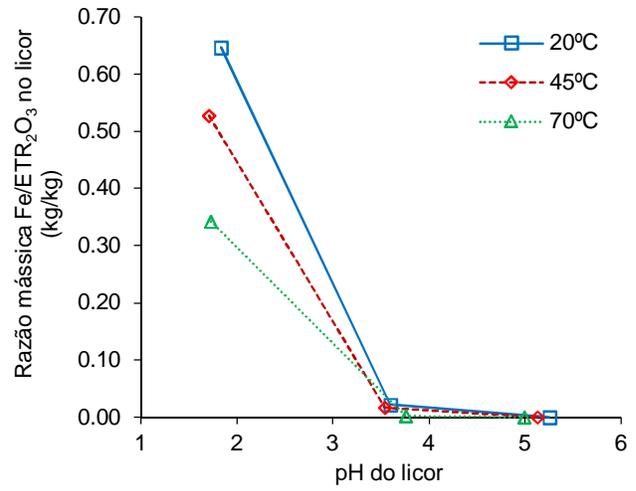
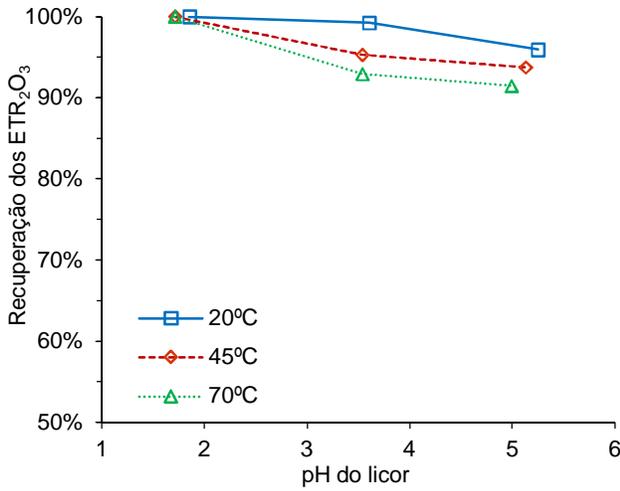


Figura 5.5 – Recuperações dos ETR₂O₃ (a) e razões mássicas impurezas/ ETR₂O₃ (b a f) nos licores de terras raras obtidos com 10% de sólidos na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado a após serem purificados em duas etapas consecutivas com adição de CaCO₃ até pH 3,50 e depois com polpa de Ca(OH)₂ até pH 5,00 em diferentes temperaturas

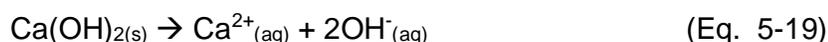
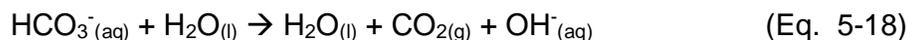
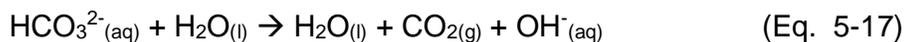
Não se observa variações significativas nas razões mássica sulfato/ ETR_2O_3 , $\text{Mn}/\text{ETR}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ e $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$, porém ocorreram diminuições nas razões mássicas $\text{Fe}/\text{ETR}_2\text{O}_3$, $\text{P}/\text{ETR}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}/\text{ETR}_2\text{O}_3$, $\text{Al}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ e $\text{Th}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ com o aumento da temperatura na etapa de purificação.

Nos ensaios com adição de CaCO_3 até pH $(3,50 \pm 0,20)$, verifica-se que houve redução nas recuperações dos ETR_2O_3 com o aumento da temperatura, sendo obtido uma recuperação dos ETR_2O_3 de $(99,3 \pm 0,5)\%$ na temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, de $(95,3 \pm 0,5)\%$ na temperatura de $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ e de apenas $(93,0 \pm 0,5)\%$ na temperatura de $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$. As recuperações dos ETR_2O_3 na etapa de purificação com adição de polpa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até pH $(5,00 \pm 0,20)$ aumentaram com o aumento da temperatura, sendo obtido recuperação dos ETR_2O_3 de $(96,7 \pm 0,5)\%$ na temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(97,7 \pm 0,5)\%$ na temperatura de $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ e de $(98,8 \pm 0,5)\%$ na temperatura de $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$.

A recuperação total dos ETR_2O_3 na etapa purificação do licor em duas etapas consecutivas e em diferentes temperaturas é determinada pela multiplicação das duas recuperações, ou seja, sendo de $96,0\% = (99,3\% \times 96,7\%)$ na temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, de $95,4\% = (97,6\% \times 97,7\%)$ na temperatura de $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ e de $94,8\% = (95,9\% \times 98,8\%)$ na temperatura de $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$. O aumento da temperatura de purificação favoreceu a remoção maior das impurezas Fe, P e Th até pH $(3,50 \pm 0,20)$. Em todas as temperaturas houve remoção completa de Fe, P e Th quando o pH foi elevado até $(5,00 \pm 0,20)$.

O aumento do pH ou a redução da acidez dos licores purificados reduz as solubilidades dos sais de urânio e favorece a hidrólise dos íons Fe^{3+} (Eq. 5-8), Th^{4+} (Eq. 5-8), ETR^{3+} (Eq. 5-9) e Al^{3+} (Eq. 5-10). Os íons OH^- formados devido a adição dos agentes neutralizantes CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ deslocam as reações (Eq. 5-6, Eq. 5-8, Eq. 5-9 e Eq. 5-10) para a direita, na direção de formação dos respectivos hidróxidos insolúveis, diminuindo as respectivas concentrações nos licores purificados.

As reações de hidrólise do CaCO_3 e do Ca(OH)_2 causam a geração dos íons OH^- , os quais reagem com íons H^+ deslocando as reações de hidrólise na formação dos hidróxidos insolúveis. Essas reações são apresentadas nas Eq. 5-16 a Eq. 5-18. O CaCO_3 hidrolisa formando a base fraca HCO_3^{2-} e gerando íons OH^- , ainda os íons HCO_3^- hidrolisa novamente formando mais íons OH^- , enquanto que o Ca(OH)_2 é uma base forte, hidrolisando facilmente para formação dos íons OH^- (Eq. 5-19).



O aumento do pH do licor para $(3,50 \pm 0,20)$ favorece a precipitação dos íons PO_4^{3-} de acordo com as reações mostradas nas Eq. 5-20 a Eq. 5-23.



As composições químicas, as densidades e os pH medidos a $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ dos licores de terras raras obtidos após purificação em diferentes temperaturas com adição de polpa de CaCO_3 $(10 \pm 1)\%$ até pH $(3,50 \pm 0,20)$ e após dosagem de polpa de Ca(OH)_2 $(10 \pm 1)\%$ até pH $(5,00 \pm 0,20)$ são apresentados respectivamente na Tabela 5.22 e na Tabela 5.23.

Tabela 5.22 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras obtidos em diferentes temperaturas e após purificação com polpa de calcário até pH (3,50±0,20)

Temperatura (°C)	ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)
20	4,21±0,11	3,54±0,09	0,97±0,02	0,46±0,01	0,95±0,02	91±2	209±5
45	4,22±0,11	3,51±0,09	0,78±0,02	0,50±0,01	0,92±0,02	70±2	231±6
70	4,17±0,10	3,47±0,09	0,72±0,02	0,51±0,01	0,94±0,02	10,0±0,	43±1

Temperatura (°C)	PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade (20±2)°C	pH (20±2)°C
20	0	0,38±0,01	2,48±0,06	11,5±0,	1,017±0,002	3,61±0,05
45	0	0,03	1,97±0,05	11,0±0,	1,018±0,002	3,52±0,05
70	0	<0,03	1,61±0,04	9,90±0,	1,017±0,002	3,81±0,05

Na primeira etapa de purificação com adição de calcário até pH (3,50±0,20), não são observadas variações significativas nas concentrações dos ETR₂O₃ com o aumento da temperatura. Não se observa variações significativas também nas razões mássica sulfato/ETR₂O₃, Fe/ETR₂O₃, Mn/ETR₂O₃ e Mg/ETR₂O₃, porém ocorreram diminuições das razões mássicas Ca//ETR₂O₃, Al/ETR₂O₃ e U/ETR₂O₃ após tratamento com polpa de calcário dos licores em maiores temperaturas.

Tabela 5.23 – Análise química, densidades e pH dos licores sulfúrico de terras raras obtidos em diferentes temperaturas e após purificação com polpa de cal hidratada até pH (5,00±0,20)

Temperatura (°C)	ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)
20	3,99±0,10	3,35±0,08	1,04±0,03	0,46±0,01	0,95±0,02	0	4,55±0,11
45	4,04±0,10	3,36±0,08	1,19±0,03	0,51±0,01	0,93±0,02	0	12,0±0,3
70	4,10±0,10	3,32±0,08	0,82±0,02	0,52±0,01	0,97±0,02	0	11,0±0,3

Temperatura (°C)	PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade (20±2)°C	pH (20±2)°C
20	0	0	0,44±0,01	10,5±0,	1,016±0,002	5,11±0,05
45	0	0	1,35±0,03	10,8±0,	1,018±0,002	5,10±0,05
70	0	0	0,93±0,02	10,1±0,	1,017±0,002	5,08±0,05

Na primeira etapa de purificação com adição de cal hidratada até pH (5,00±0,20), não são observadas variações significativas nas concentrações dos

ETR₂O₃ com aumento da temperatura. Não se observa variações significativas também nas razões mássica sulfato/ETR₂O₃, Mn/ETR₂O₃, Mg/ETR₂O₃ e Ca/ETR₂O₃, porém ocorreram aumento da razão mássicas U/ETR₂O₃ com o aumento da temperatura na etapa de purificação.

As composições químicas das tortas secas obtidas após purificação com polpa de CaCO₃ até pH (3,50±0,20) e após purificação com polpa de Ca(OH)₂ até pH (5,00±0,20) dos licores em diferentes temperaturas são apresentados respectivamente na Tabela 5.24 e Tabela 5.25.

Tabela 5.24 – Composição química das tortas secas obtida após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes temperaturas na etapa de lixiviação com adição de polpa de calcário (10±1)% m/m até pH (3,50±0,20) (% m/m)

Temperatura (°C)	ETR ₂ O ₃ (% m/m)	ETRs (% m/m)	CaO (% m/m)	MgO (% m/m)	Fe ₂ O ₃ (% m/m)	Al ₂ O ₃ (% m/m)	P ₂ O ₅ (% m/m)
20	0,55±0,03	0,46±0,02	15,5±0,	0,80±0,04	39,8±1,	1,21±0,03	10,4±0,3
45	1,22±0,03	1,01±0,03	19,8±0,	0,51±0,01	20,2±0,	3,01±0,08	4,44±0,11
70	2,18±0,03	1,81±0,09	22,1±0,	0,76±0,02	15,6±0,	4,70±0,24	1,72±0,09

Temperatura (°C)	SiO ₂ (% m/m)	MnO ₂ (% m/m)	Th (mg/kg)	U (mg/kg)	TiO ₂ (% m/m)	Sulfato (% m/m)
20	1,28±0,03	<0,06	1194±6	99±5	<0,08	29,3±0,
45	0,84±0,04	<0,06	334±17	59±3	<0,08	44,4±1,
70	1,10±0,06	<0,06	316±16	93±5	<0,08	44,8±1,

Tabela 5.25 – Composição química das tortas secas obtidas após purificação dos licores de terras raras gerados com diferentes temperaturas na etapa de lixiviação com adição de polpa de cal hidratada (10±1)% m/m até pH (5,00±0,20)

Temperatura (°C)	ETR ₂ O ₃ (% m/m)	ETRs (% m/m)	CaO (% m/m)	MgO (% m/m)	Fe ₂ O ₃ (% m/m)	Al ₂ O ₃ (% m/m)	P ₂ O ₅ (% m/m)
20	5,01±0,25	4,18±0,21	20,3±0,5	<0,15	4,79±0,12	13,3±0,3	0
45	11,0±0,3	9,15±0,23	6,32±0,16	<0,15	6,66±0,17	19,4±0,5	0
70	17,3±0,4	14,5±0,7	2,37±0,06	0,32±0,32	5,92±0,15	16,3±0,8	0

Temperatura (°C)	SiO ₂ (% m/m)	MnO ₂ (% m/m)	Th (mg/kg)	U (mg/kg)	TiO ₂ (% m/m)	Sulfato (% m/m)
20	<0,80	<0,06	207±11	820±41	<0,08	37,4±0,9
45	0,88±0,04	0,10±0,01	26,4±1,3	611±31	<0,08	34,0±0,9
70	1,31±0,07	0,20±0,01	8,79±0,44	636±32	<0,08	25,7±0,6

Nos ensaios de purificação dos licores de terras raras obtidos com diferentes temperaturas com adição de polpa de calcário até pH (3,50±0,20), observa-se aumento do teor dos ETR₂O₃ nas tortas secas. O menor teor dos ETR₂O₃ é observado na torta seca obtida no ensaio com o licor gerado na temperatura de (20±2)°C, sendo respectivamente de 0,55±0,03% m/m dos ETR₂O₃. A recuperação dos ETR₂O₃ na primeira etapa de purificação do licor não purificado obtido com (10±1)% m/m de sólidos até pH (3,50±0,20) foi a maior (99,6±0,5%).

As quantidades de tortas secas e os consumos de reagentes obtidos após purificação do licor de terras raras obtidos em diferentes temperaturas, além do total gerado de torta secas duas condições de purificação, são apresentados respectivamente na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Geração das tortas secas e consumos dos reagentes obtidos nos ensaios de purificação em duas etapas consecutivas do licor de terras raras obtidos com diferentes teores de sólidos de $(10\pm 1)\%$ m/m e temperaturas de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, $(45\pm 2)^\circ\text{C}$ e $(70\pm 2)^\circ\text{C}$ na etapa de lixiviação com água do minério de terras raras processado

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Consumo de reagente (kg/m^3)	Geração de torta seca (kg/m^3)
Com dosagem de polpa de CaCO_3 $(10\pm 1)\%$ m/m até pH $(3,50\pm 0,20)$ (Torta seca I)		
20	$3,29\pm 0,21$	$4,72\pm 1,18$
45	$8,97\pm 0,45$	$20,9\pm 1,05$
70	$9,40\pm 0,47$	$19,1\pm 0,96$
Com dosagem de polpa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $(10\pm 1)\%$ m/m até pH $(5,00\pm 0,20)$ (Torta seca II)		
20	$0,82\pm 0,25$	$2,40\pm 1,24$
45	$1,10\pm 0,06$	$0,48\pm 0,02$
70	$0,17\pm 0,01$	$0,09\pm 0,01$
Após adição de CaCO_3 até pH $(3,50\pm 0,20)$ e dosagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até pH $(5,00\pm 0,20)$ (Torta seca I + Torta seca II)		
20	$4,11\pm 0,46$	$7,12\pm 2,42$
45	$10,1\pm 0,5$	$21,4\pm 1,1$
70	$9,56\pm 0,48$	$19,2\pm 1,0$

Novamente as maiores gerações das tortas secas ocorreram na purificação do licor com adição de polpa de calcário até pH $(3,50\pm 0,20)$ e houve aumento nas gerações das tortas secas e nos consumos dos reagentes com o aumento da temperatura. As menores gerações das tortas secas e consumos de reagentes ocorreram na temperatura de $(20\pm 2)^\circ\text{C}$.

5.2 – Precipitação das Terras Raras

A Tabela 5.27 mostra a composição química do licor sulfúrico de terras raras purificado usado nos ensaios de precipitação das terras raras com soluções de ácido oxálico (5,0±0,1)% m/m ou de carbonato de sódio (5,0±0,1)% m/m. A adição do primeiro reagente ao licor sulfúrico de terras raras purificado implica na obtenção dos oxalatos mistos de terras raras, enquanto que com a adição do segundo reagente têm-se os carbonatos mistos de terras raras. Não se observa diferenças significativas nas concentrações dos ETR₂O₃ e das impurezas nesse licor purificado em comparação com as citadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.27 – Composição química, densidade e pH do licor sulfúrico de terras raras purificado usados nos ensaios de precipitação das terras raras

ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)
4,07±0,10	3,39±0,08	1,04±0,03	0,47±0,01	0,95±0,02	0	5,11±0,26

PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade (20±2)°C (g/cm ³)	pH (20±2)°C
0	0	0,45±0,03	10,6±0,6	1,016±0,002	5,11±0,05

Verifica-se ausência dos íons Fe³⁺, PO₄³⁻ e Th⁴⁺ e baixas concentrações dos íons UO₂²⁺ e Al³⁺. O licor ainda contém altas concentrações de cálcio, magnésio, manganês e sulfato e requer atenção na etapa de precipitação das terras raras para evitar a presença desses contaminantes nas composições dos concentrados mistos de terras raras.

As concentrações individuais dos elementos terras raras no licor purificado são apresentadas na Tabela 5.28 e as razões em massa dos elementos terras raras individuais/ETRs no licor são mostradas na Tabela 5.29.

Tabela 5.28 – Concentrações dos elementos terras raras individuais no licor purificado usados nos ensaios de precipitação das terras raras (mgL⁻¹)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
615±15	1675±42	190±5	780±20	53,9±1,3	12,0±0,3	36,5±0,9	3,32±0,17
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
5,40±0,27	0,62±0,06	0,92±0,09	<0,20	0,25±0,03	<0,20	14,3±0,4	0,02±0,01

Tabela 5.29 – Razões em massa das terras raras individuais/ETRs no licor sulfúrico de terras raras purificado usado nos ensaios de precipitação das terras raras (% m/m)

La/ ETRs	Ce/ ETRs	Pr/ ETRs	Nd/ ETRs	Sm/ ETRs	Eu/ ETRs	Gd/ ETRs	Tb/ ETRs
18,2	49,5	5,61	23,0	1,59	0,35	1,08	0,10
Dy/ ETRs	Ho/ ETRs	Er/ ETRs	Tm/ ETRs	Yb/ ETRs	Lu/ ETRs	Y/ ETRs	Sc/ ETRs
0,16	0,02	0,03	<0,01	0,01	<0,01	0,42	0,001

A proporções em massa ETRLs/ETRs SEG/ETRs e ETRPs/ETRs no licor foram respectivamente de 96,2%, 3,02% e 0,64%. Entre os ETRLs , a maior proporção em massa é de Ce (49,5% m/m), seguida de Nd (23,0% m/m), La (18,2% m/m) e Pr (5,61% m/m).

5.2.1 – Precipitação dos oxalatos mistos de terras raras

A quantidade de ácido oxálico foi calculada considerando a reação mostrada na Eq. 4-1.

A reação Eq. 4-1 mostra que são necessários três moles de H₂C₂O₄ (90 g/mol) para reagir com dois moles dos ETRs (141 g/mol). Considerando as proporções em massa citadas na Tabela 5.29 e os pesos moleculares de cada um dos elementos terras raras, o peso molecular médio dos ETRs, calculado pela média ponderada, é de aproximadamente 141 g/mol (141=PM_{La} x 18,2% + PM_{Ce} x 49,5% + + PM_Y x 0,42% + PM_{Sc} x 0,001%, onde PM é o peso molecular em g/mol). Dessa forma, a

razão mássica $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{ETRs}$ estequiométrica é de 0,96 kg/kg, onde $0,96=(2 \times 90 / 2 \times 141)$ kg/kg.

Assim, a razão mássica $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{ETRs}$ de 1,30 kg/kg corresponde a um excesso em massa de 35% de ácido oxálico. Foram realizados cinco ensaios de precipitação das terras raras com solução de ácido oxálico ($5,0\pm 0,1$)% m/m: dois com 35% de excesso de reagente e em temperaturas diferentes (uma a $20\pm 2^\circ\text{C}$ e outro a $60\pm 2^\circ\text{C}$), dois sem excesso de ácido oxálico e em temperaturas diferentes (um a $20\pm 2^\circ\text{C}$ e outro a $60\pm 2^\circ\text{C}$) e o último com a melhor condição identificada nos quatro ensaios anteriores. Essa condição foi sem excesso de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{ETRs}$ de 0,96 kg/kg) e temperatura de $(60\pm 2)^\circ\text{C}$. Cada ensaio foi realizado com 5 litros do licor sulfúrico de terras raras purificado, cuja composição é mostrada na Tabela 5.27).

A Tabela 5.30 apresenta os resultados dos ensaios de precipitação de terras raras realizados com solução de ácido oxálico ($5,0\pm 0,1$)% m/m.

Tabela 5.30 – Resultados dos cinco ensaios de precipitação das terras raras do licor purificado com diferentes dosagens de ácido oxálico e temperaturas

Razões mássicas					
H ₂ C ₂ O ₄ /ETRs usada nos ensaios (kg/kg)	1,30/ 20°C	1,30/ 60°C	0,96/ 20°C	0,96/ 60°C	0,96/ 60°C
Massa de solução de H ₂ C ₂ O ₄ 5,0% m/m (g)	427,10 ± 0,43	427,23 ± 0,43	315,19 ± 0,32	315,19 ± 0,32	315,19 ± 0,32
Massa de água de lavagem (g)	146,34 ± 0,15	142,80 ± 0,14	133,51 ± 0,13	126,02 ± 0,13	131,99 ± 0,13
Massa de filtrado (g)	5626 ± 6	5663 ± 6	5534 ± 6	5559 ± 6	5567 ± 6
pH do filtrado medido a 20°C (*)	1,51 ± 0,05	1,42 ± 0,05	1,43 ± 0,05	1,51 ± 0,05	1,44 ± 0,05
Densidade do filtrado 20°C (g/cm ³)	1,007 ± 0,002	1,002 ± 0,002	1,005 ± 0,002	1,005 ± 0,002	1,006 ± 0,002
Massa dos oxalatos mistos de terras raras úmido (g)	85,19 ± 0,26	101,26 ± 0,30	106,36 ± 0,32	73,83 ± 0,22	108,74 ± 0,33
Massa dos oxalatos mistos de terras raras seco (g)	42,58 ± 0,13	41,42 ± 0,12	37,28 ± 0,11	37,75 ± 0,11	37,41 ± 0,11
Massa dos óxidos mistos de terras raras (g)	20,35 ± 0,06	20,35 ± 0,06	19,74 ± 0,06	20,15 ± 0,06	19,94 ± 0,06
Teor de ETR ₂ O ₃ nos óxidos mistos de terras raras (% m/m)	90,6 ± 2,3	98,6 ± 2,5	98,3 ± 2,5	99,3 ± 2,5	99,3 ± 2,5
Eficiência de precipitação das terras raras (%)	100,0	100,0	97,0	99,0	98,0

(*) após um 1 dia de descanso

A umidade média dos oxalatos mistos de terras raras úmido foi de aproximadamente 60%. Após a secagem, os oxalatos mistos de terras raras foram calcinados em mufla e na temperatura de (1100±5)°C para obtenção dos óxidos mistos de terras raras. A perda de massa foi de aproximadamente 53%. A reação de decomposição térmica dos oxalatos mistos de terras raras é apresentada pela Eq. 5-24.



A eficiência de precipitação das terras raras foi menor sem a adição de excesso de reagente, sendo de 100,0% com 35% em excesso de ácido oxálico e variando entre 97,0% e 99,0% com dosagem estequiométrica de reagente. Enquanto a eficiência de precipitação das terras raras aumentou com o aumento da temperatura, sendo de 97,0% na temperatura de $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e entre 98,0% e 99,0% na temperatura de $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

Verifica-se também redução significativa do pH do filtrado para o valor de aproximadamente $(1,46\pm 0,05)$. Isso ocorre porque há formação dos íons bisulfato (HSO_4^-) e H^+ , com conseqüente aumento da concentração dos íons H^+ e redução do valor do pH.

As composições químicas e as razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 dos óxidos mistos de terras raras obtidos após calcinação dos respectivos oxalatos mistos de terras raras são apresentados na Tabela 5.31.

Tabela 5.31 – Composição química dos óxidos mistos de terras raras obtidos nas calcinações dos respectivos oxalatos mistos de terras raras

Razões mássicas H ₂ C ₂ O ₄ /ETRs usadas nos ensaios (kg/kg)	1,30/ 20°C	1,30/ 60°C	0,96/ 20°C	0,96/ 60°C	0,96/ 60°C
Teores (% m/m)					
ETR ₂ O ₃	90,6±2,3	98,6±2,5	98,3±2,5	99,3±2,5	99,3±2,5
Sulfato	0,97±0,02	1,18±0,03	1,30±0,03	0,24±0,01	0,30±0,02
Fe ₂ O ₃			<0,11		
Al ₂ O ₃	0,26±0,01	0,21±0,01	0,12±0,01	0,15±0,01	0,12±0,01
CaO	8,20±0,21	<0,68	<0,68	<0,68	<0,68
MgO	<0,09	<0,09	0,26±0,01	0,23±0,01	0,26±0,01
MnO ₂			<0,04		
SiO ₂			<0,39		
P ₂ O ₅			<0,07		
TiO ₂			<0,05		
Teores (mg.kg ⁻¹)					
F			<100		
U ₃ O ₈			<2		
ThO ₂			<2		
Razões mássicas das impurezas/ETR ₂ O ₃ nos óxidos mistos de terras raras (mg/kg)					
Sulfato/ETR ₂ O ₃	10706	11968	13225	2417	3021
Al ₂ O ₃ /ETR ₂ O ₃	2870	2130	1221	1511	1208
MnO ₂ /ETR ₂ O ₃			<442		
U/ETR ₂ O ₃			<2		

Os óxidos mistos de terras raras obtidos com adição de excesso de 35% de ácido oxálico (razão mássica de 1,30 kg/kg H₂C₂O₄/ETRs) e na temperatura de (20±2)°C apresentou menor teor dos ETR₂O₃ (90,6±2,3% m/m) em sua composição. Isso ocorreu devido a precipitação de oxalato de cálcio, indicado pelo alto teor de CaO (8,20±0,21% m/m) no produto. O licor sulfúrico de terras raras continha (1,04±0,03) gL⁻¹ de íons Ca²⁺. Porém, no ensaio, realizado com a mesma dosagem de reagente e temperatura de (60±2)°C, não houve a precipitação de cálcio e permitiu obter um produto com qualidade superior (98,6±2,5% m/m dos ETR₂O₃). Quando é realizada a comparação dos resultados obtidos no ensaio realizado a (20±2)°C e com dosagem menor de reagente (razão mássica de 0,96 kg/kg H₂C₂O₄/ETRs), verifica-se que o excesso de reagente foi o responsável pela precipitação do cálcio, já que nessa condição, foi obtido um produto com maiores teores dos ETR₂O₃ (98,3±2,5% m/m).

Os dois últimos ensaios realizados com dosagem estequiométrica de reagente, razão mássica de 0,96 kg/kg H₂C₂O₄/ETRs e temperatura de (60±2)°C, não apresentaram diferenças significativas e foram os que geraram os óxidos mistos de terras raras de maior pureza (99,8%).

A Figura 5.6 mostra as variações do pH e do Eh do filtrado medidos a (60±2)°C durante os ensaios de precipitação de terras raras com adição de solução de ácido oxálico (5,0±0,1)% m/m em um intervalo de 120 minutos. A dosagem de solução de ácido oxálico foi mantida durante a duração dos ensaios (120 minutos).

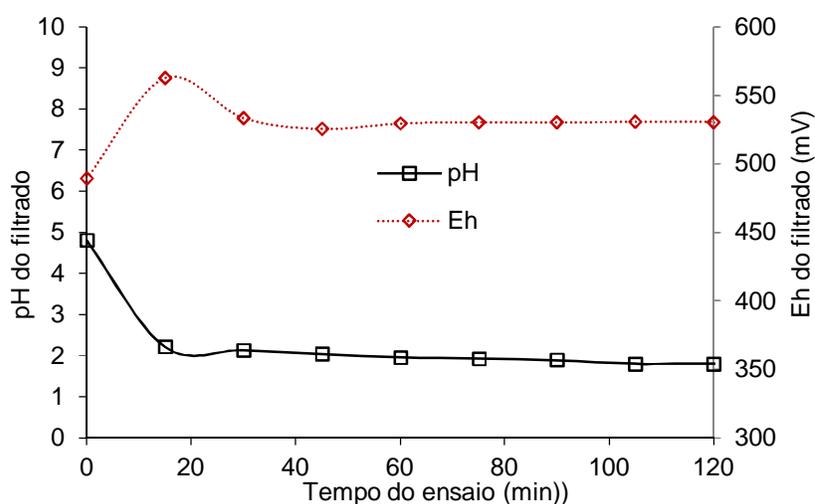
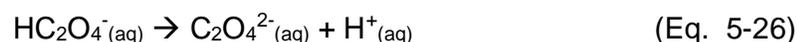
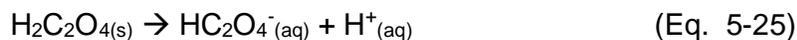


Figura 5.6 – Variação do pH e Eh durante a precipitação das terras raras com solução de ácido oxálico

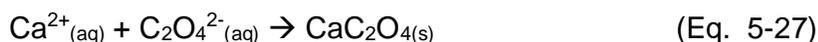
Observa-se redução do pH e aumento do Eh do filtrado durante a adição da solução de ácido oxálico (5,0±0,1)% m/m no intervalo de realização do ensaio (120 minutos). O pH reduziu de (5,11±0,02) para aproximadamente (1,46±0,05), enquanto o Eh aumentou e manteve-se em torno de 530 mV.

O ácido oxálico em água dissocia formando as espécies HC₂O₄⁻ e C₂O₄²⁻ de acordo com as reações mostradas nas Eq. 5-25 e Eq. 5-26.

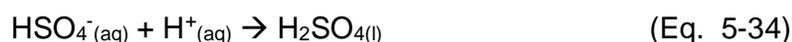
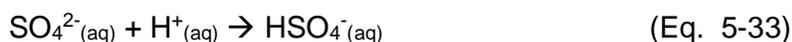
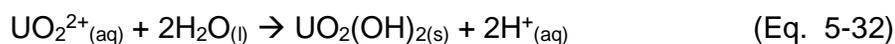
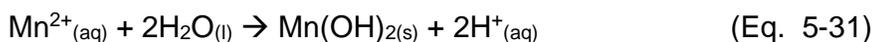
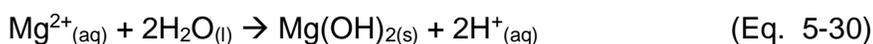
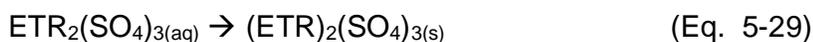


A adição de ácido oxálico na precipitação das terras raras gera a formação de íons H^+ (ver Eq. 4-1), deslocando as reações mostradas na Eq. 5-27 e Eq. 5-28 para esquerda, e, conseqüentemente aumentando as solubilidades dos oxalatos das impurezas e mantendo-as em solução. Sabe-se que as solubilidades dos oxalatos de terras raras são muito baixas em água e são preferencialmente precipitados (Abrão, 1994).

A presença de cálcio e alumínio na composição do licor de terras raras purificado e a adição de excesso de ácido oxálico causa a precipitação dos oxalatos de cálcio e de alumínio conforme apresentado respectivamente pelas reações mostradas na Eq. 5-27 e na Eq. 5-28.



A supersaturação do licor com íons sulfato provoca a coprecipitação de sulfato de terras raras $((ETR)_2(SO_4)_3)$ (ver Eq. 5-29). Não houve precipitação de magnésio, manganês e urânio porque a geração dos íons H^+ , com adição de ácido oxálico, desloca as reações de hidrólise mostradas nas Eq. 5-30 a Eq. 5-32 para a esquerda, evitando a formação dos respectivos hidróxidos insolúveis. Uma outra explicação para a não precipitação dos sais contendo sulfatos, é devido ao aumento da concentração dos íons H^+ , que ocorre com a adição de ácido oxálico, provoca o deslocamento as reações, mostradas na Eq. 5-33 e Eq. 5-34, para a direita, favorecendo a formação da espécie HSO_4^- , e, conseqüentemente, evitando a precipitação dos sulfatos de terras raras e das impurezas junto com os oxalatos mistos de terras raras.



Ainda, conforme mostrado no Diagrama de *Pourbaix* (Figura 5.7), a redução do pH e Eh não provocam a precipitação do manganês na forma de $Mn(OH)_2$ e a sua oxidação do Mn^{2+} para Mn^{4+} , com conseqüentemente precipitação de manganês na forma de MnO_2 . Em nenhum dos oxalatos mistos de terras raras foi identificada a presença de manganês em suas composições. O licor continha $(0,95 \pm 0,02)$ g/L de íons Mn^{2+} em sua composição (ver Tabela 5.27).

O aumento do Eh é explicado pelo aumento da concentração dos íons H^+ e pela equação de *Nernst* mostrada na Eq. 5-35.

$$Eh = E^{\circ} + [(R \times T / F)] \times \ln[H^+] \quad (\text{Eq. 5-35})$$

Onde $E^{\circ}=0$, potencial padrão de redução dos íons H^+ ($H^+ + e^- = 1/2H_2$, 1 Molar e 1 atm), $R=8,314$ joule $K^{-1} \cdot mol^{-1}$, $F= 96500$ Coulomb por equivalente e $[H^+]$ é a concentração de íons de hidrogênio em equivalentes por litro.

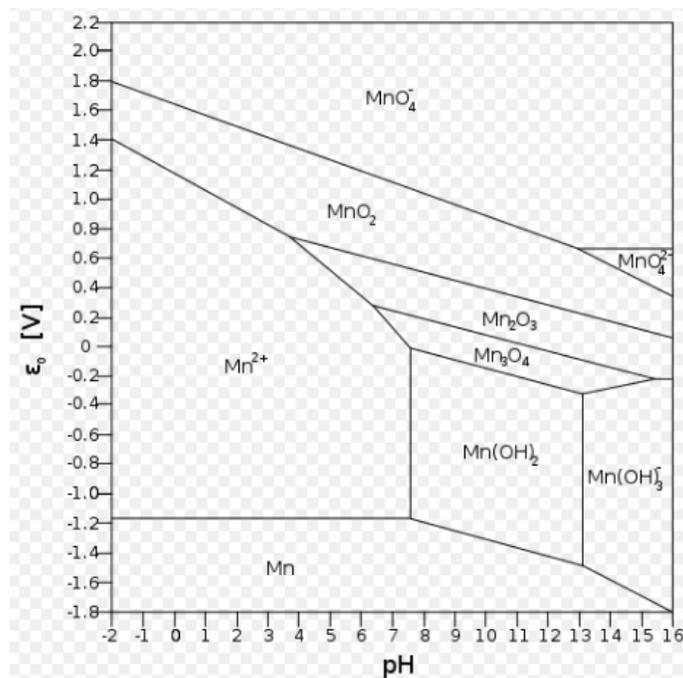


Figura 5.7 – Diagrama de *Pourbaix* para o Mn-H₂O

https://pt.wikipedia.org/wiki/Diagrama_de_Pourbaix#/media/File:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg. Disponível em 25/03/2018

5.2.2 – Precipitação dos carbonatos mistos de terras raras

A quantidade de reagente foi calculada considerando a reação mostrada na Eq. 4-2.

A reação mostra que são necessários três moles de Na_2CO_3 (106 g/mol) para reagir com dois moles dos ETRs, cujo peso molecular médio é de 141 g/mol. Dessa forma, a razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ETRs}$ estequiométrica é de 1,13 kg/kg, onde $1,13 = (3 \times 106) / (2 \times 141)$. Assim, as razões mássicas 1,19 e 1,30 m/m correspondem a um excesso em massa de 5% e 15% de carbonato de sódio, respectivamente.

A Tabela 5.32 apresenta os resultados dos ensaios de precipitação de terras raras com solução de carbonato de sódio. As composições químicas, as razões mássicas impurezas/ ETR_2O_3 e as purezas dos carbonatos mistos de terras raras obtidos são mostradas na Tabela 5.33.

Tabela 5.32 – Resultados dos ensaios de precipitação das terras raras com diferentes dosagens de carbonato de sódio e temperatura de precipitação de $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$

Razão mássica $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ETRs}$ usada nos ensaios (kg/kg)	1,30	1,19	1,13	1,13
Massa de solução de Na_2CO_3 5% m/m (g)	428,37 ±	392,40 ±	372,78 ±	372,78 ±
	0,43	0,39	0,37	0,37
Massa de água de lavagem (g)	122,30 ±	126,57 ±	102,65 ±	99,71 ±
	0,12	0,13	0,10	0,10
Massa de filtrado (g)	5538 ± 6	5465 ± 5	5490 ± 5	5494 ± 4
pH do filtrado medido a 20°C (*)	7,71 ± 0,05	7,21 ±	6,33 ± 0,05	6,42 ±
Densidade do filtrado 20°C (g/cm^3)	1,010 ±	1,008 ±	1,013 ±	1,011 ±
	0,002	0,002	0,002	0,002
Massa de carbonatos mistos de terras raras úmido (g)	127,50 ±	168,53 ±	99,89 ±	93,04 ±
	0,38	0,51	0,30	0,28
Massa de carbonatos mistos de terras raras seco (g)	33,97 ±	34,92 ±	30,02 ±	29,58 ±
	0,10	0,10	0,09	0,09
Teor de ETR_2O_3 nos carbonatos mistos de terras raras (% m/m)	59,9 ± 1,5	58,3 ± 1,5	67,7 ± 1,7	68,8 ± 1,7
Eficiência de precipitação das terras raras (%)	100,0	100,0	99,9	100,0

(*) após um 1 dia de descanso

A umidade média dos carbonatos misto de terras raras foi de 80% m/m. Em todos os ensaios a eficiência de precipitação das terras raras foram superiores a 99%.

Tabela 5.33 – Composição química dos carbonatos mistos de terras raras obtidos nos ensaios de com diferentes dosagens de carbonato de sódio e temperatura de precipitação de (60±2)°C

Razão mássica Na ₂ CO ₃ /ETRs usada nos ensaios (m/m)	1,30	1,19	1,13	1,13
Teores (% m/m)				
ETR ₂ O ₃	59,9±1,5	58,3±1,5	67,7±1,7	68,8±1,7
Sulfato	3,52±0,09	3,41±0,09	3,23±0,08	3,13±0,16
Fe ₂ O ₃	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11
Al ₂ O ₃	0,031±0,00	0,032±0,002	0,131±0,007	0,142±0,007
CaO	1,	1,91±0,05	<0,68	<0,68
MgO	0,24±0,01	0,25±0,01	<0,09	<0,09
MnO ₂	1,75±0,09	3,31±0,17	0,37±0,02	0,39±0,02
SiO ₂			<0,39	
Na ₂ O	0,21	0,26	0,05	<0,04
P ₂ O ₅			<0,07	
TiO ₂			<0,05	
Teores (mgkg ⁻¹)				
F			<100	
U ₃ O ₈	10,1±2,5	9,21±2,30	18,1±4,5	19,2±4,8
ThO ₂			<2	
Razões mássicas de impurezas/ETR ₂ O ₃ nos carbonatos mistos de terras raras (mgkg ⁻¹)				
Sulfato/ETR ₂ O ₃	58765	57491	47710	45494
Al ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	518	549	1935	2064
MnO ₂ / ETR ₂ O ₃	29215	56775	5465	5669
U/ETR ₂ O ₃	14	13	23	24
Estimativa do número de moléculas de água de cristalização	5,0	5,7	1,4	1,0
Pureza ETR ₂ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O	76,8	72,9	91,1	92,6

Os maiores teores dos ETR₂O₃ (68,0±1,7% m/m) e os menores teores de MnO₂ (<0,39% m/m) foram obtidos nos ensaios com a dosagem estequiométrica de reagente, ou seja, com razão mássica de 1,13 kg Na₂CO₃ para cada kg dos ETRs contido no licor purificado. Esses maiores teores dos ETR₂O₃ foram influenciados também pela menor quantidade de água de cristalização em sua composição (estimado em 1,2 molécula de H₂O ou ETR₂(CO₃)₃.1,1H₂O). Nessa condição, a

pureza estimativa dos carbonatos mistos de terras raras é em torno de 97,8%, valor inferior a observada nos oxalatos mistos de terras raras (99,8%).

Conforme esperado, houve precipitação de urânio e o teor foi de aproximadamente 23 mg/kg. Os oxalatos mistos de terras raras não com tinha urânio em sua composição (ver Tabela 5.31). O urânio poderá ser removido dos licores de terras raras em uma etapa posterior, após a dissolução dos carbonatos mistos de terras raras com ácido clorídrico e usando a técnica de resina de troca iônica (Ladeira et al., 2011).

Nos ensaios com dosagens acima da quantidade estequiométrica de Na_2CO_3 , os quais foram com razões mássicas de 1,19 e 1,30 kg/kg $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ETRs}$, ocorreram precipitações de cálcio, manganês e magnésio devido a formação dos respectivos carbonatos insolúveis em água. A diferença dos teores de alumínio no produto final é pouco significativa, já que o licor de terras raras purificado continha apenas $(5,11 \pm 0,26)$ mg/l de Al^{3+} (ver Tabela 5.27).

A Figura 5.8 e a Figura 5.9 mostram as variações do pH e do Eh das polpas medidas a $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante os ensaios de precipitação de terras raras com dosagem de solução de carbonato de sódio.

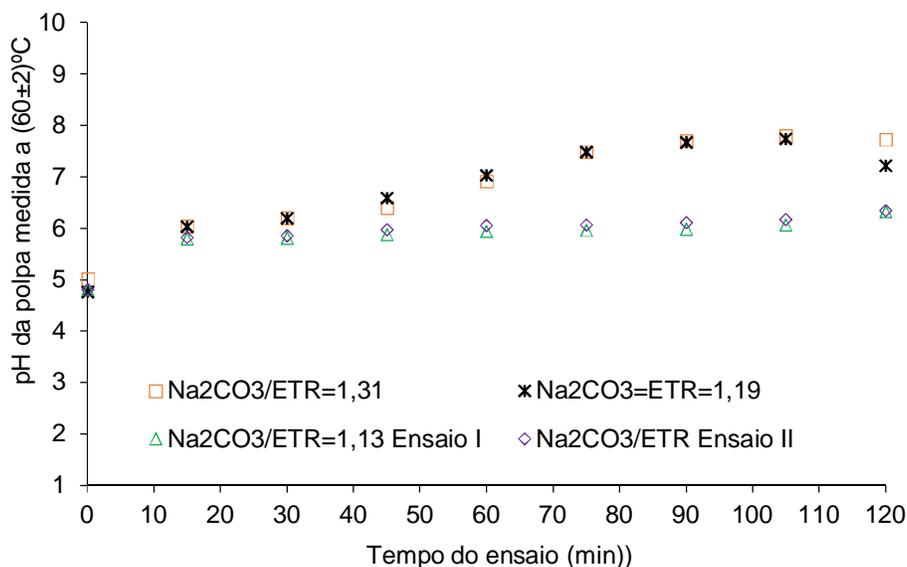


Figura 5.8 – Variação do pH do licor purificado durante a precipitação das terras raras com dosagem de solução de carbonato de sódio

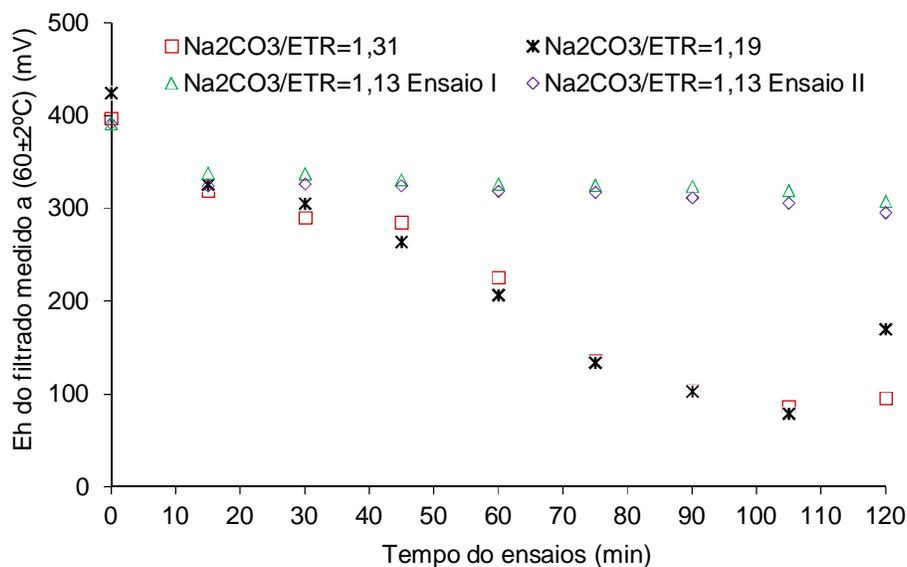


Figura 5.9 – Variação do Eh durante a precipitação das terras raras do licor purificado com dosagem de solução de carbonato de sódio

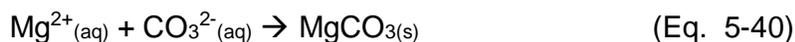
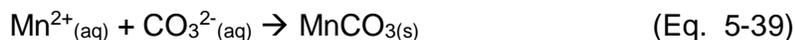
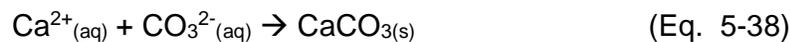
O carbonato de sódio dissocia em água formando as espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} e íons OH^- (ver Eq. 5-36 e Eq. 5-37), diferente do que é observado com o uso de ácido oxálico, onde é gerado os íons H^+ .



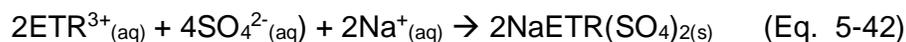
Observou-se após 60 minutos, que a adição de dosagem de Na_2CO_3 acima da dosagem estequiométrica provocou o aumento do pH inicial de $(5,11 \pm 0,05)$ para valores acima de $(6,95 \pm 0,05)$ e a redução do Eh de 400 mV para valores menores que 150 mV. Com a dosagem estequiométrica, o pH final ficou abaixo de 6,5 e o Eh sofreu uma menor redução (300 mV).

O aumento do pH provocou a precipitação do cálcio, manganês, magnésio e urânio na forma dos respectivos carbonatos (ver Eq. 5-38 a Eq. 5-41), porque favorece a formação dos íons CO_3^{2-} com os deslocamentos das reações, mostradas na Eq. 5-36 e Eq. 5-37, para a direita. A dosagem estequiométrica de reagente faz com que o pH não ultrapasse o valor de 6,5, favorecendo a formação dos íons HCO_3^-

, com menor redução do Eh, e mantendo, assim, os íons Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e UO_2^{2+} em solução.



O excesso de adição de carbonato de sódio provoca a precipitação do sulfato duplo de sódio e terras raras, conforme reação mostrada na Eq. 5-42. A presença de Na_2O na composição dos carbonatos mistos de terras raras é um indicativo de que isso ocorreu.

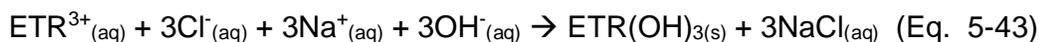


O aumento de pH é explicado pela reação mostrada na Eq. 5-38. Os íons OH^- reagem com os íons H^+ , reduzindo a concentração dos íons H^+ e aumentando o pH. O aumento do pH reduz a concentração dos íons H^+ e o Eh conforme Eq. 5-35.

5.2.3 – Precipitação dos hidróxidos mistos de terras raras

Nesse ensaio foi usado aproximadamente 3 litros de licor clorídrico de terras raras com a composição mostrada na Tabela 5.34. Observa-se alta concentração dos ETR_2O_3 (~172 g/L) e baixas concentrações de impurezas.

A quantidade de NaOH adicionada ao licor clorídrico foi calculada de acordo com a Eq. 5-43 e foi adicionado um excesso de 10% em massa sobre a quantidade estequiométrica de NaOH. A razão mássica estequiométrica é de 0,49 tonelada de NaOH para cada tonelada de cloreto de terras raras (ETRCl_3) ou 0,85 tonelada de NaOH para cada tonelada dos ETRs.



A dosagem de soda cáustica usada no ensaio foi de 0,54 tonelada de NaOH para cada tonelada de cloreto de terras raras (ETRCl_3) ou 0,94 tonelada de NaOH para cada tonelada de ETRs. A conversão de cada um dos elementos terras raras individuais (ver Tabela 5.35) para o respectivo cloreto implica em uma concentração de 252 g/L de ETRCl_3 no licor clorídrico de terras raras.

Tabela 5.34 – Análise química do licor clorídrico de terras raras usado no ensaio de precipitação com solução de NaOH

ETR_2O_3 (gL^{-1})	ETR^{3+} (gL^{-1})	Ca^{2+} (gL^{-1})	Mg^{2+} (mgL^{-1})	Mn^{2+} (mgL^{-1})	Fe^{3+} (mgL^{-1})	Al^{3+} (mgL^{-1})
172±4	143±4	0,52±0,01	12,1±0,30	22,2±0,6	21,1±0,5	231±12
±12						
PO_4^{3-} (mgL^{-1})	Th^{4+} (mgL^{-1})	UO_2^{2+} (mgL^{-1})	Sulfato (gL^{-1})	Densidade 20°C (g/cm^3)		
11,2±0,3	0	0,30±0,01	2,26±0,06	1,243±0,003		

Tabela 5.35 – Concentrações dos elementos terras raras individuais no licor clorídrico de terras raras usado no ensaio de precipitação com solução de NaOH (mgL^{-1})

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
26,2±0,7	73,8±1,8	7,31±0,18	29,7±0,7	2,60±0,07	0,65±0,02	1,75±0,04	0,16±0,01
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
0,24±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01	0	0	0	0,51±0,01	0

Os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 5.36, enquanto que a análise química do filtrado pode ser visto na Tabela 5.37. A composição química do produto ou dos hidróxidos mistos de terras raras é mostrada na Tabela 5.38. As razões mássicas elementos terras raras individuais/ETRs nos hidróxidos mistos são apresentadas na Tabela 5.37.

Tabela 5.36 – Resultados do ensaio de precipitação das terras raras do licor clorídrico com solução de NaOH

Massa de licor clorídrico de terras raras (g)	3735 ± 4
Densidade do licor clorídrico de terras raras (20±2)°C (g/cm ³)	1,243 ± 0,003
Volume de licor clorídrico de terras raras (ml)	3005 ± 3
Massa de solução de NaOH 20% m/m (g)	1997 ± 2
Densidade da solução NaOH 20% m/m (g)	1,210 ± 0,002
Massa de filtrado (g)	5338 ± 5
Densidade do filtrado (20±2)°C (g/cm ³)	1,073 ± 0,002
Volume do filtrado (ml)	4977 ± 5
Massa de hidróxidos mistos de terras raras seco (g)	673 ± 1

Tabela 5.37 – Análise química do filtrado após precipitação das terras raras com NaOH

ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mn ²⁺ (mgL ⁻¹)	Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)
0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0	0	0	0	0

PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Densidade 20°C (g/cm ³)	Cloreto (gL ⁻¹)
0	<0,03	<0,01	0,62 ±	1,073 ± 0,002	51,9 ± 1,3

Tabela 5.38 – Composição química dos hidróxidos misto de terras raras obtidos após precipitação das terras raras com NaOH (% m/m)

ETR ₂ O ₃	ETRs	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
76,6±1,9	63,8±1,6	0,24±0,01	<0,10	<0,07	<0,05	<0,07

SiO ₂	MnO ₂	Th	U	TiO ₂	Sulfato
0,01	0,03±0,01	0	0	0	0,24±0,01

Tabela 5.39 – Proporções em massa dos elementos terras raras individuais/ETRs nos hidróxidos mistos de terras raras (% m/m)

La/ETRs	Ce/ETRs	Pr/ETRs	Nd/ETRs	Sm/ETRs	Eu/ETRs	Gd/ETRs	Tb/ETRs
17,3	51,2	6,04	21,5	2,04	0,48	0,89	0,05
Dy/ETRs	Ho/ETRs	Er/ETRs	Tm/ETRs	Yb/ETRs	Lu/ETRs	Y/ETRs	Sc/ETRs
0,17	0,02	0,03	0,002	0,01	0,001	0,35	0,002

A recuperação dos ETR₂O₃ foi de 99,96%, ou seja, de cada 100 gramas dos ETR₂O₃ presente no licor clorídrico de terras raras, 99,96 gramas foi precipitada na

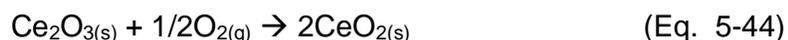
forma dos hidróxidos mistos. Essa alta recuperação pode ser verificada também pela baixa concentração dos ETR_2O_3 no filtrado.

O teor dos ETR_2O_3 nos hidróxidos mistos de terras raras foi de $(76,6 \pm 1,9)\%$ m/m. Esse produto apresentou apenas $(0,27 \pm 0,01)\%$ m/m de impurezas e $(31,1 \pm 0,8)\%$ m/m de outros elementos terras raras em sua composição. Conforme esperado, as razões mássicas elementos terras raras individuais/ETR não variaram significativamente no licor clorídrico de terras raras e nem nos hidróxidos mistos de terras raras. Os hidróxidos mistos de terras raras foram usados no ensaio de lixiviação seletiva do cério com solução de HCl $2,0 \text{ molL}^{-1}$.

5.3 – Oxidação Térmica do Cério

Com objetivo de entender a fixação térmica do cério, foram realizados experimentos de calcinação em mufla em diferentes temperaturas e tempos de residência com amostras dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras. Também foram realizados ensaios com oxalato de cério III puro, carbonato de cério III puro e com uma amostra dos hidróxidos mistos de terras raras.

Os produtos das calcinações foram lixiviados com solução de HCl grau pureza analítica (37% m/m ou 12 molL⁻¹) com objetivo de avaliar a eficiência de oxidação dos íons Ce³⁺ para Ce⁴⁺ (CeO₂). Em atmosfera oxidante é esperada que ocorra a oxidação térmica do cério (Ce³⁺ para Ce⁴⁺) e redução do oxigênio (gás O₂ para íons O²⁻ na forma de CeO₂) conforme reação mostrada na Eq. 5-44 (Gupta e Krishnamurthu, 2005).



5.3.1 – Análise térmica dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras

Com objetivo de avaliar o comportamento térmico dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras, foram realizadas análises termogravimétricas desses concentrados mistos de terras raras e dos respectivos sais puros (oxalato e carbonato de cério III grau pureza analítica)

5.3.1.1 – Oxalatos Mistos de Terras Raras:

Os resultados de termogravimetria (TGA ou *Themogravimetric Analysis*), da derivada da termogravimetria (DTG ou *Derivative Thermogravimetry*) e da análise térmica diferencial (DTA ou *Differential Thermal Analysis*) em função da temperatura em atmosfera oxidante, para as amostras dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro, são apresentados respectivamente na Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12.

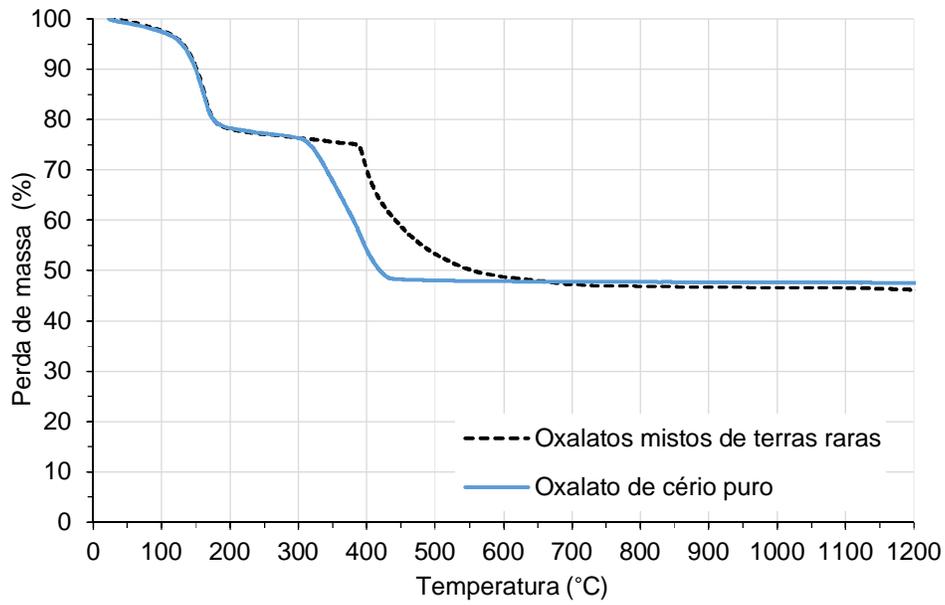


Figura 5.10 – Termogravimetria dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro

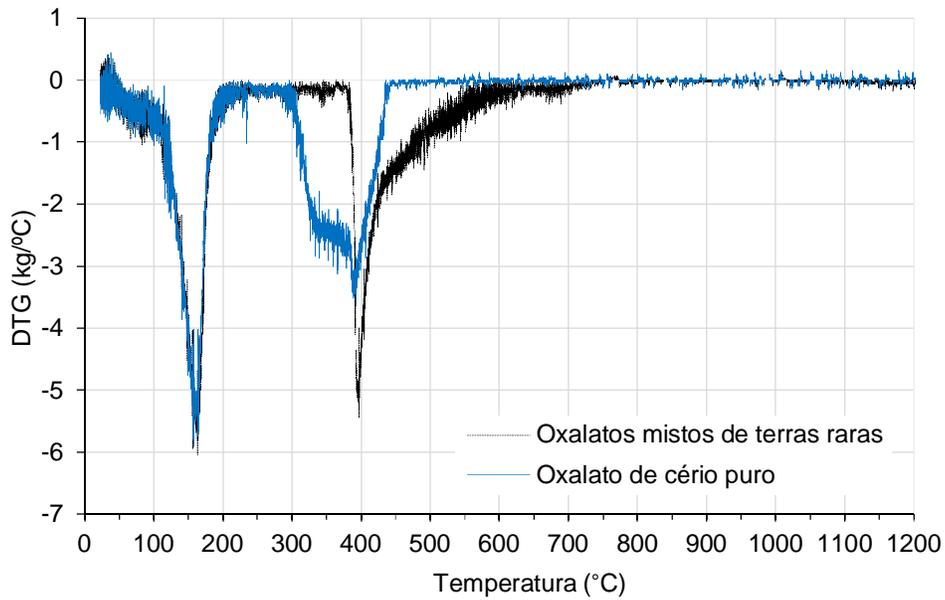


Figura 5.11 – Termogravimetria derivada ou DTG das amostras dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro

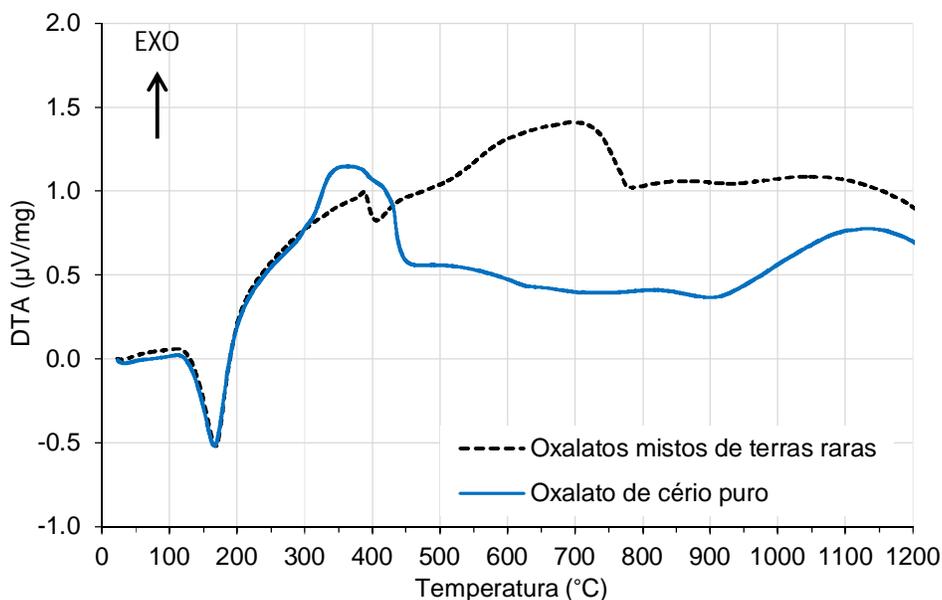
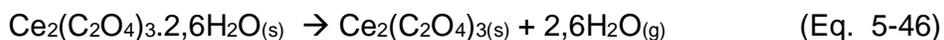


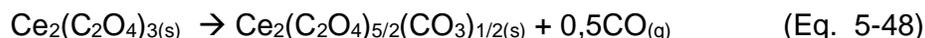
Figura 5.12 – DTA dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro

De acordo com os resultados observados na Figura 5.10 e na Figura 5.11, pode-se separar as perdas de massa (TG) em três eventos:

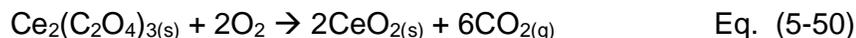
- Primeiro evento ocorrendo entre 75 e 175°C devido a desidratação dos sais e sendo obtidos os sais anidros dos oxalatos mistos de terras raras e de oxalato de cério puro. A perda em massa nesse evento é de aproximadamente 8%. Os oxalatos mistos de terras raras usados nesses ensaios tinham sido previamente secos na temperatura de (60±2)°C. Considerando o peso molecular médio dos ETRs de 141 g/mol (ver item 5.2.1 desse estudo) e as perdas de massa de 8% correspondendo a perda de água de hidratação, a quantidade de moléculas de água de hidratação em ambos os produtos é de 2,7 para os oxalatos mistos de terras raras e de 2,6 para o oxalato de cério puro. Dessa forma, os mesmos podem ser representados respectivamente pelas fórmulas moleculares: $\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$. As reações que acontecem nesse evento são mostradas na Eq. 5-45 e Eq. 5-47.



□ O segundo evento ocorre entre 125 e 200°C com decomposição parcial dos oxalatos mistos de terras raras e o oxalato de cério puro. É assumido que uma mistura de oxalatos/carbonatos mistos de terras raras ou de oxalato/carbonato de cério puro é formado nessa etapa, de acordo com as reações apresentadas na Eq. 5-47 e Eq. 5-48 (Ubal dini et al., 2008). Nessa etapa a perda de massa é de 13% com ambas amostras, totalizando uma perda de massa total nesses dois eventos de 21% (8%+13%).



□ O terceiro evento ocorre entre 200 e 455°C com oxalato de cério puro e entre 200 e 580°C com os oxalatos mistos de terras raras. Nesse evento ocorre as decomposições completas desses sais e as formações das respectivas estruturas cristalinas, as quais serão identificadas mais adiante por difratometria de raios X. Os oxalatos mistos de terras raras requereram temperatura maior (580°C) para a sua decomposição completa. As perdas de massa foram de 31% nessa etapa com ambas amostras, totalizando uma perda total de massa nos três eventos de 52% (8%+13%+31%). Se for desconsiderada a perda de massa por hidratação (8% no primeiro evento), a perda de massa total do oxalato de cério puro anidro seria de 43%, valor esse próximo ao esperado na decomposição teórica do oxalato de cério puro anidro (40%). Portanto, de acordo com os resultados das análises termogravimétrica, a composição dos oxalatos mistos de terras raras é de 8% m/m de água, 43% m/m de CO₂ e 49% m/m dos óxidos mistos de terras raras, enquanto que a composição do oxalato de cério puro é de 8% m/m de água, 43% m/m de CO₂ e 49% m/m de CeO₂. As reações envolvidas nessa etapa são apresentadas na Eq. 5-49 e na Eq. 5-50.



A Figura 5.12 mostra que ambas amostras apresentaram eventos endotérmicos ocorrendo entre 90 e 160°C, que pode ser explicado pela desidratação e a decomposição parcial das amostras. Por outro lado, eventos exotérmicos, com ambas amostras, iniciaram também em 300°C e terminou em 400°C quando o precursor foram os oxalatos mistos de terras raras, e terminou em 425°C, quando o precursor foi o oxalato de cério puro. Porém, apenas os oxalatos mistos de terras raras apresentaram mais um evento exotérmico, iniciando em 400°C e terminando em 775°C, que pode ser explicado pela formação de uma nova estrutura cristalina. As identificações das fases cristalinas serão realizadas posteriormente por difratometria de raios X.

5.3.1.2 – Carbonatos Misto de Terras Raras:

Os resultados de termogravimetria, da derivada da termogravimetria e da análise térmica diferencial em função da temperatura em atmosfera oxidante para as amostras dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro são apresentados respectivamente na Figura 5.13 e na Figura 5.15.

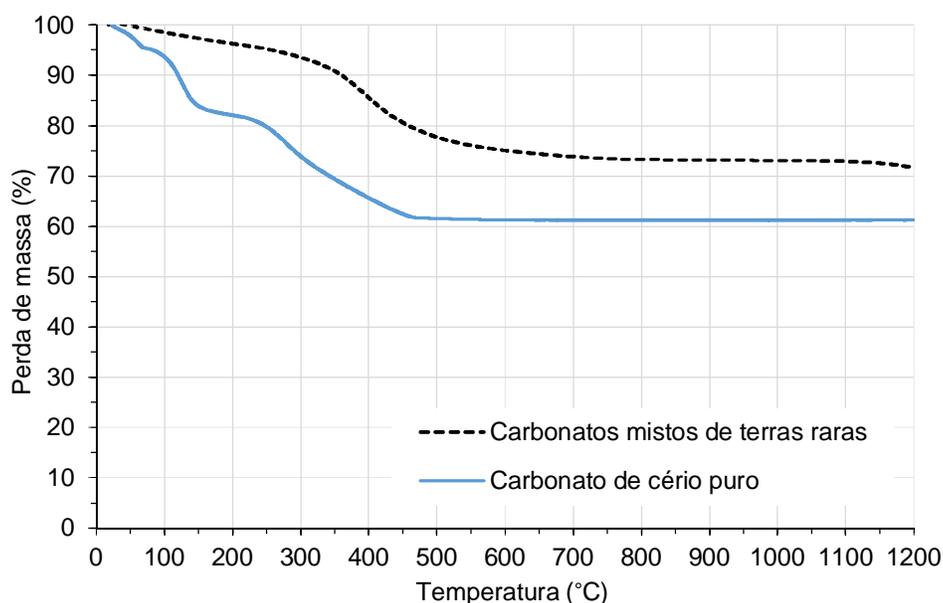


Figura 5.13 – Termogravimetria dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro

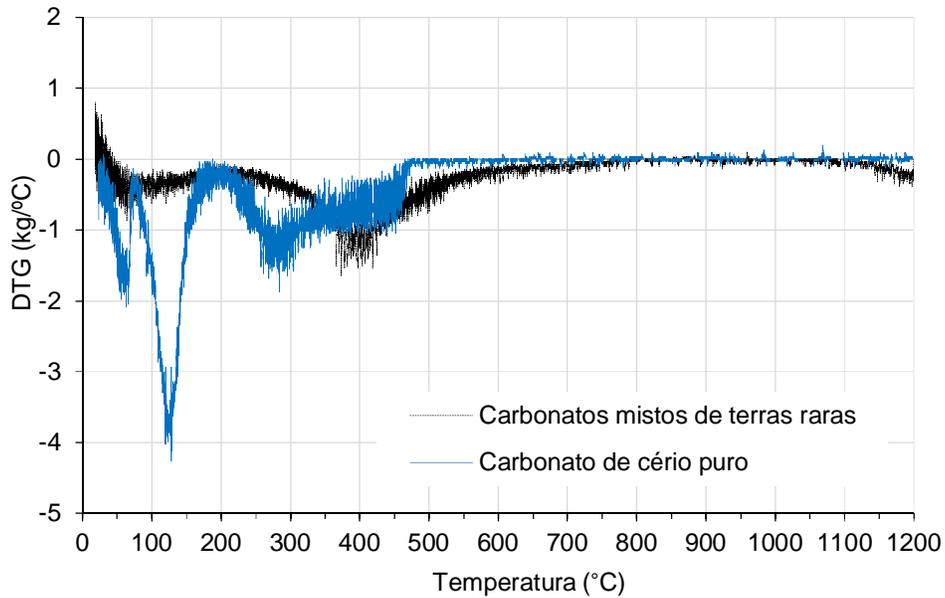


Figura 5.14 – Termogravimetria derivada ou DTG das amostras dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro

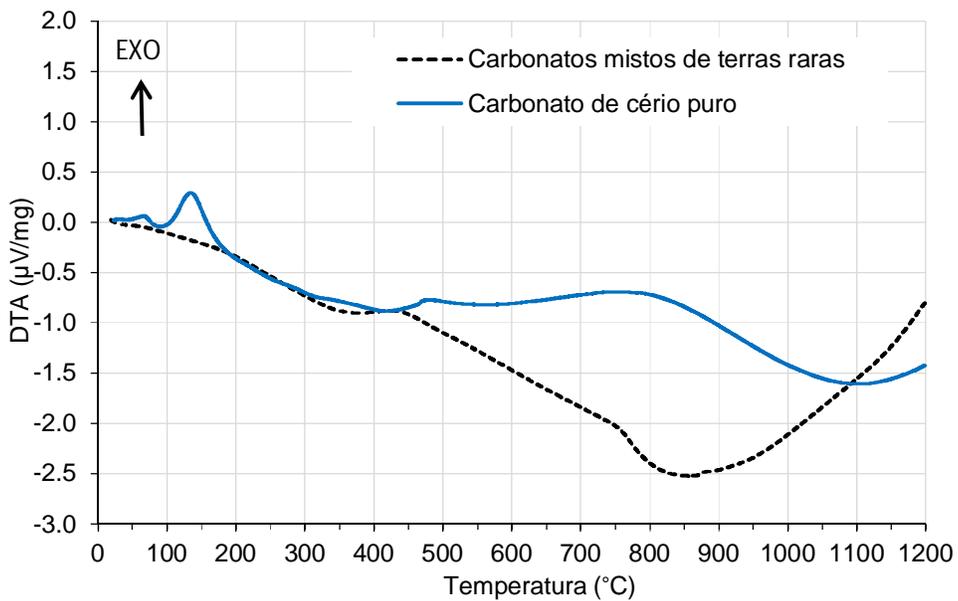
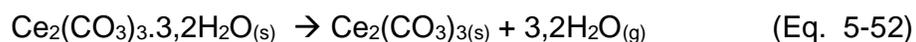


Figura 5.15 – DTA dos carbonatos mistos de terras raras e do carbonato de cério puro

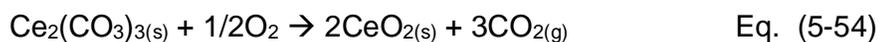
De acordo com os resultados observados na Figura 5.13 e Figura 5.14, pode-se separar as perda de massa (TG) em dois eventos:

- Primeiro evento ocorrendo entre 70 e 160°C devido a desidratação dos sais e sendo obtidos os sais anidros: carbonatos mistos de terras raras e carbonato

de cério puro. A perda em massa nesse evento é de aproximadamente 5%, quando o precursor são os carbonatos mistos de terras raras, e de 16%, quando o precursor é o carbonato de cério puro. Os carbonatos mistos de terras raras usados nesse ensaio tinha sido previamente seco na temperatura de $(60\pm 2)^\circ\text{C}$. Considerando o peso molecular médio dos ETRs de 141 g/mol (ver item 5.2.1 desse estudo) e perdas de massa de 5% para os carbonatos mistos de terras raras, e de 16% para o carbonato de cério puro correspondendo as perdas de água de hidratação. A quantidade de moléculas de água de hidratação em ambos os produtos são de 1,4 para os carbonatos mistos de terras raras e de 3,2 para o carbonato de cério puro. Dessa forma, os mesmos podem ser representados respectivamente pelas fórmulas moleculares: $\text{ETR}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$. As reações que acontecem nesse evento são mostradas na Eq. 5-51 e Eq. 5-52.



□ O segundo evento ocorre entre 160 e 600°C com ambos os precursores, mostrando que houve decomposições completas desses sais e as formações das respectivas estruturas cristalinas, as quais serão identificadas mais adiante nesse estudo por difratometria de raios X. As perdas de massa foram de 24% com ambos os precursores nessa etapa, totalizando perda de massa total nos dois eventos de 29% (5%+24%), quando o precursor foram os carbonatos mistos de terras raras, e de 40% (16%+24%), quando o precursor foi o carbonato de cério puro. Se for desconsiderada a perda de massa por hidratação (16% no primeiro evento), a perda de massa do carbonato de cério puro seria de 24%, valor próximo ao esperado na decomposição teórica desse sal anidro (25%). Portanto, de acordo com os resultados obtidos por análise termogravimétrica, a composição dos carbonatos mistos de terras raras é de 5% m/m de água, 24% m/m de CO_2 e 71% m/m dos óxidos mistos de terras raras, enquanto que a composição do carbonato de cério puro é de 16% m/m de água, 24% m/m de CO_2 e 60% m/m de CeO_2 . As reações envolvidas nessa etapa são apresentadas na Eq. 5-53 e na Eq. 5-54.



A Figura 5.15 mostra um evento exotérmico ocorrendo a 145°C quando o precursor é o carbonato de cério puro. Outro evento exotérmico inicia a 825°C, quando o precursor são os carbonatos mistos de terras raras, e a 1100°C, quando o precursor é o carbonato de cério puro. As únicas diferenças são as temperaturas em que os eventos exotérmicos ocorrem.

5.3.2 – Análise química dos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras

A Tabela 5.40 apresenta a análise química dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras usados nos ensaios de calcinação. A Tabela 5.41 mostra a razão mássica elementos terras raras individuais/ETRs nos oxalatos e nos carbonatos mistos de terras raras.

Tabela 5.40 – Análise químicas dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras (% m/m)

Concentrado de terras raras	ETR ₂ O ₃	ETRs	Carbono	Sulfato	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Oxalatos mistos de terras raras	53,8 ± 1,3	44,7 ± 1,1	12,1 ± 0,3	0,19 ± 0,01	<0,11	<0,03
Carbonatos mistos de terras raras	68,3 ± 1,7	56,9 ± 1,4	6,20 ± 0,16	1,45 ± 0,04	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,01

Concentrado de terras raras	CaO	MgO	MnO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Água cristalização
Oxalatos mistos de terras raras	<0,68	<0,09	<0,03	<0,05	<0,05	2,7
Carbonatos mistos de terras raras	<0,68	<0,09	0,46 ± 0,02	<0,05	0,08 ± 0,01	1,4

Tabela 5.41 – Razões mássicas elementos terras raras individuais/ETR nos oxalatos e nos carbonatos mistos de terras raras (% m/m)

Concentrado mistos de terras raras	La/ ETRs	Ce/ ETRs	Pr/ ETRs	Nd/ ETRs	Sm/ ETRs	Eu/ ETRs	Gd/ ETRs	Tb/ ETRs
Oxalatos mistos de terras raras	18,0	49,7	5,84	22,3	1,96	0,35	1,03	0,10
Carbonatos mistos de terras raras	19,1	48,1	5,38	23,5	1,87	0,34	0,98	0,09
Concentrado mistos de terras raras	Dy/ ETRs	Ho/ ETRs	Er/ ETRs	Tm/ ETRs	Yb/ ETRs	Lu/ ETRs	Y/ ETRs	Sc/ ETRs
Oxalatos mistos de terras raras	0,15	0,02	0,03	0,010	0,010	0,010	0,45	0,001
Carbonatos mistos de terras raras	0,15	0,02	0,02	0,010	0,007	0,010	0,43	0,001

Observa-se que os oxalatos mistos de terras raras contêm menores teores dos ETR_2O_3 e de sulfato, enquanto que os carbonatos mistos de terras raras contêm maiores teores de sulfato, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 e Na_2O . Em ambos concentrados mistos de terras raras as razões mássicas $\text{ETR}_2\text{O}_3/\text{ETRs}$ são de 1,20 kg/kg.

Os oxalatos mistos contêm aproximadamente 44% m/m de oxalatos ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e os carbonatos mistos contêm em torno de 31% de carbonatos (CO_3^{2-}), cujos valores explicam as diferenças nos teores de carbono e dos ETR_2O_3 nas composições dos mesmos.

Os teores totais de impurezas são de aproximadamente é 0,20% m/m nos oxalatos mistos de terras raras e de 2,24% m/m nos carbonatos mistos de terras raras. Esses teores de impurezas correspondem a soma total dos teores de sulfato, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO_2 , P_2O_5 e Na_2O . A pureza é de 99,80% nos oxalatos mistos de terras raras e de 97,75% nos carbonatos mistos de terras raras. A principal impureza nos oxalatos mistos de terras raras é o sulfato ($0,19 \pm 0,01\%$ w/w), enquanto que as impurezas presentes na composição dos carbonatos mistos de terras raras são sulfato ($1,45 \pm 0,04\%$ m/m), MnO_2 ($0,46 \pm 0,02\%$ m/m), Fe_2O_3 ($0,13 \pm 0,01\%$ m/m) e Al_2O_3 ($0,12 \pm 0,01\%$ m/m).

A menor pureza dos carbonatos mistos de terras raras é devido a coprecipitação de sais contendo sulfato em sua composição e/ou de hidróxidos de

mangânês, ferro e alumínio, e ainda, devido a formação de sulfato duplo de sódio e terras raras ou $\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$ (Morais et. al, 2010; Silva et al., 2018a; Silva et al., 2019). A presença de sulfato na composição dos oxalatos mistos de terras raras é devido a coprecipitação de sais contendo sulfato.

As razões mássicas ETRLs/ETRs, SEG/ETRs e ETRPs/ETRs são respectivamente de 96,0% m/m, 3,27% m/m e 0,76% m/m, valores próximos aos verificados no licor sulfúrico de terras raras purificado. A razão mássica Ce/ETRs é de aproximadamente 49% m/m em ambos produtos, o que significa que o cério corresponde a aproximadamente 49% da massa de todos os ETRs contido nas composições de ambos os concentrados mistos de terras raras.

Considerando as proporções em massa dos elementos terras raras individuais nos oxalatos e nos carbonatos mistos e os respectivos pesos moleculares, o peso molecular médio dos ETRs é de 140,7 g/mol, quando é usado a composição dos oxalatos mistos de terras raras, e de 140,9 g/mol, quando é usado a composição dos carbonatos mistos de terras raras. Esses valores justificam o uso do valor de 141 g/mol no item 4.1.2 desse estudo para o cálculo da dosagem dos reagentes ácido oxálico e carbonato de sódio usadas respectivamente nos ensaios de precipitação das terras raras.

5.3.3 – Oxalatos mistos de terras raras

5.3.3.1 – Calcinação dos oxalatos mistos de terras raras

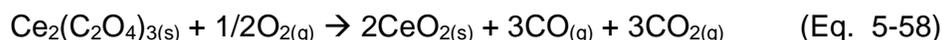
A calcinação dos oxalatos mistos de terras raras ($\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) foi necessária para a obtenção dos respectivos óxidos mistos de terras raras (ETR_2O_3) para que esses possam ser usados posteriormente na produção dos licores clorídrico de terras raras, representado por ETRCl_3 , ou nítrico de terras raras, representado por $\text{ETR}(\text{NO}_3)_3$ (Lucas et al., 2015). A reação de decomposição térmica dos oxalatos mistos de terras raras é mostrada pela Eq. 5-55.



As reações mostradas na Eq. 5-56 e Eq. 5-57 representam respectivamente as reações de lixiviação dos óxidos mistos de terras raras pelo ácido clorídrico (HCl) e pelo ácido nítrico (HNO₃). Em aplicações industriais esses licores são usados na etapa de extração por solvente ou resina de troca iônica para separação individual ou em grupos específicos dos elementos terras raras (Lucas et al., 2015). Os licores clorídricos de terras raras são os mais empregados atualmente na separação individual dos elementos terras raras em unidades de extração por solvente.



No caso da decomposição térmica do oxalato de cério, pode ocorrer a oxidação dos íons Ce³⁺ para íons Ce⁴⁺, conforme reação mostrada na Eq. 5-58 (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).



A Tabela 5.42 apresenta os resultados dos seis ensaios de calcinação realizados em mufla com os oxalatos mistos de terras raras e as composições químicas dos respectivos produtos das calcinações. As temperaturas de calcinação usadas foram de (450±2)°C, (700±2)°C e (1100±5)°C e os tempos de residência foram de 1 hora e 4 horas. Em cada ensaio foi usada (100,00±0,01) gramas dos oxalatos mistos de terras raras, totalizando um consumo de 600 gramas nesses ensaios.

Tabela 5.42 – Resultados dos ensaios de calcinação dos oxalatos mistos de terras raras realizados em mufla e análises química dos respectivos produtos das calcinações

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450		700		1100	
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	4	1	4	1	4
Massa dos produtos das calcinações (g) ($M_{\text{calcinado}}$)	67,39 $\pm 0,07$	50,28 $\pm 0,05$	50,28 $\pm 0,05$	47,91 $\pm 0,05$	47,91 $\pm 0,05$	46,77 $\pm 0,05$
Perda de massa na calcinação (% m/m)	33	50	50	52	52	53
Composições químicas dos produtos das calcinações (% m/m)						
ETR ₂ O ₃	66,8 \pm 1,7	90,9 \pm 2,3	94,7 \pm 2,4	97,2 \pm 2,4	97,7 \pm 2,4	98,0 \pm 2,5
ETRs	55,7 \pm 1,4	75,7 \pm 1,9	78,9 \pm 2,0	81,0 \pm 2,0	81,4 \pm 2,0	81,7 \pm 2,0
Carbono	6,75 \pm 0,17	1,98 \pm 0,05	0,98 \pm 0,02	0,04	<0,03	<0,03
Impurezas (*)	0,59 \pm 0,03	0,76 \pm 0,04	0,75 \pm 0,04	0,80 \pm 0,04	0,82 \pm 0,04	0,81 \pm 0,04
Razões mássicas (kg/kg)						
La/ETRs	18,2	18,0	17,9	18,1	18,0	18,0
Ce/ETRs	49,5	49,9	49,7	49,4	49,9	49,7
Pr/ETRs	5,59	5,65	6,02	6,08	5,65	6,03
Nd/ETRs	22,6	22,3	22,2	22,3	22,3	22,3
Outros elementos	4,14	4,12	4,16	4,07	4,12	4,05

(*): Impurezas: CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, Sulfato, P₂O₅, SiO₂ e TiO₂.

(**): Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y e Sc.

Verifica-se que houve calcinação completa em mufla dos oxalatos mistos de terras raras na temperatura de 1100°C e em tempos de residência de 1 hora e de 4 horas. Os produtos das calcinações obtidas nessas condições apresentaram teores de carbono em suas composições inferiores a 0,03% m/m.

Os produtos das calcinações que apresentaram maiores teores de carbono em suas composições foram os obtidos com temperatura de (450 \pm 2)°C. Nessa temperatura e tempo de residência de 1 hora, o teor dos ETR₂O₃ foi de apenas (66,8 \pm 1,7)% m/m e teor de carbono foi o maior (6,75 \pm 0,17% m/m). Esse teor de indica que parte dos oxalatos não foram completamente decompostos termicamente nessa condição. O aumento do tempo de residência para 4 horas na temperatura de (450 \pm 2)°C, reduziu o teor de carbono total para (1,98 \pm 0,05% m/m) e aumentou bastante o teor dos ETR₂O₃ (90,9 \pm 2,3% m/m), indicando que o aumento do tempo

de residência de calcinação em mufla tem um impacto positivo na decomposição térmica dos oxalatos mistos de terras raras. Com exceção do ensaio de calcinação realizado a $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e 1 hora, os demais mostraram perda de massa entre 50% e 53%. Nas condições de calcinação de $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, a perda de massa estabilizou em torno de 52%, valor próximo ao obtido na análise termogravimétrica (ver item 5.3.2 desse estudo). A perda de massa foi de apenas 33% na condição $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e 1 hora, sendo também outro indicativo de que o tempo de 1 hora nessa temperatura não permitiu a decomposição térmica dos oxalatos mistos de terras raras em mufla.

Como esperado, os teores de ETR_2O_3 e das impurezas dos produtos das calcinações aumentaram com o aumento das temperaturas e dos tempos de residência. As razões mássicas La/ETRs , Ce/ETRs , Pr/ETRs e Nd/ETRs não sofreram alterações significativas em comparação com os valores observados nos oxalatos mistos de terras raras (ver Tabela 5.41). A razão mássica $\text{ETR}_2\text{O}_3/\text{ETRs}$ foi de 1,20 kg/kg.

Considerando a decomposição térmica completa do composto anidro $(\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3)$, representada pela reação mostrada na equação Eq. 5-56, com geração dos respectivos óxidos de cério (CeO_2), as perdas em massa esperadas seriam de aproximadamente 38%. A explicação para as diferenças entre esse valor em comparação com os obtidos nos experimentos citados na Tabela 5.42 são devido à presença de água de cristalização na composição dos oxalatos mistos de terras raras, representado pela fórmula molecular $(\text{ETR}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O})$.

A Figura 5.16 mostra os difratogramas do CeO_2 99,9% m/m (padrão), dos oxalatos mistos de terras raras e dos respectivos produtos das calcinações obtidos nas temperaturas de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora, enquanto que a Figura 5.17 apresenta os difratogramas para CeO_2 padrão (99,9% m/m), dos oxalatos mistos de terras raras e dos produtos das calcinações obtidos nas temperaturas de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 4 horas.

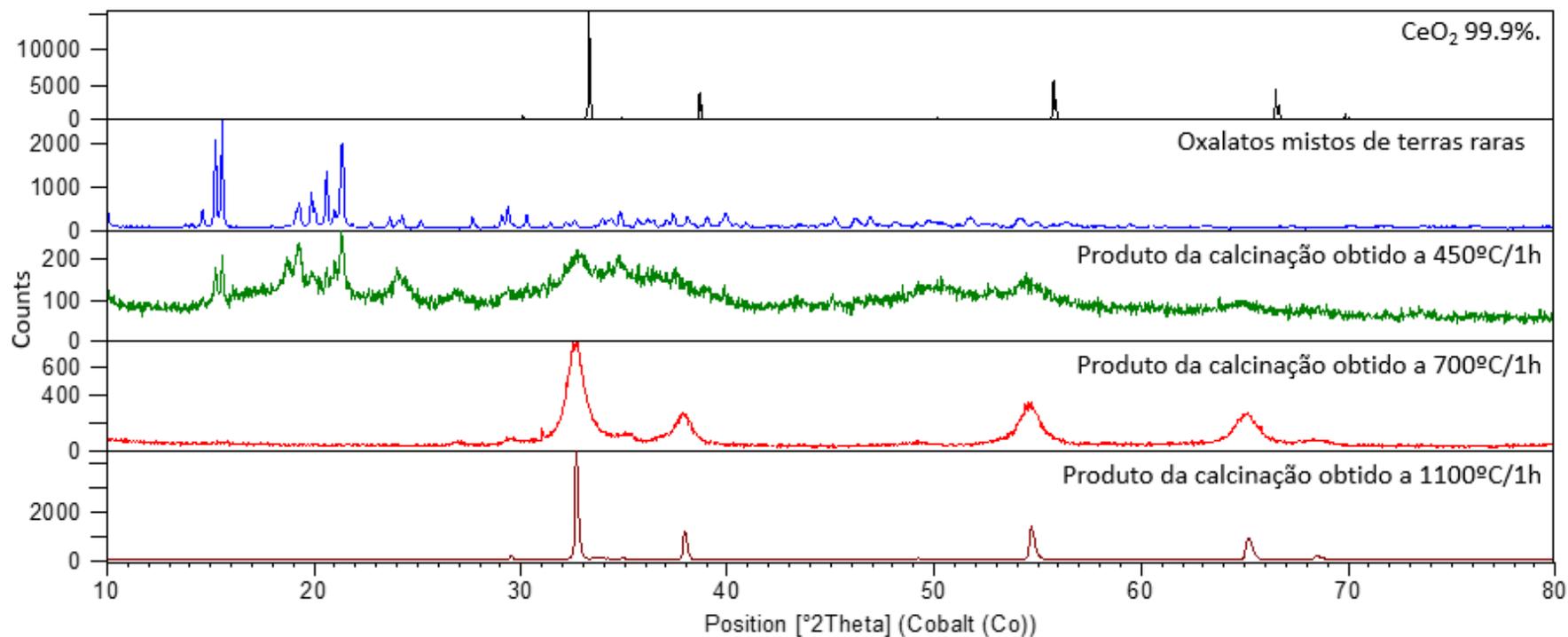


Figura 5.16 – Difractometria de raios X do CeO₂ padrão (99,9 % m/m), dos oxalatos mistos de terras raras e dos produtos das calcinações obtidos em mufla a partir dos oxalatos mistos de terras raras nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 1 hora

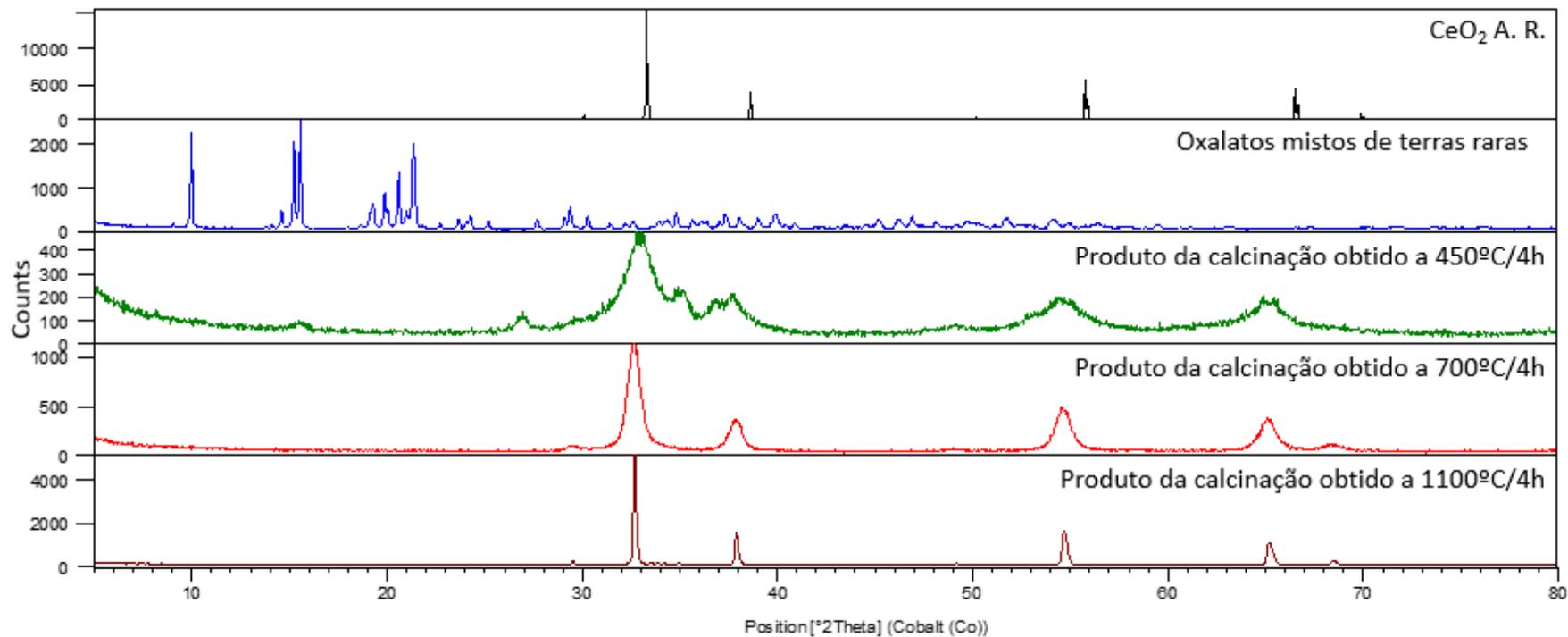


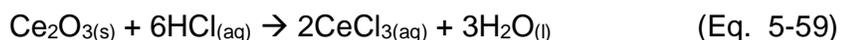
Figura 5.17 – Difractometria de raios X CeO_2 padrão (99,9 % m/m), dos oxalatos mistos de terras raras e dos produtos das calcinações obtidos em mufla a partir dos oxalatos mistos de terras raras em mufla nas temperaturas de 450°C , 700°C e 1100°C e tempo de residência de 4 horas

Verifica-se pelo difratograma que o produto obtido na calcinação dos oxalatos mistos de terras raras na temperatura de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora não apresenta uma boa cristalinidade, com picos largos e alguns coincidentes com os picos dos oxalatos mistos de terras raras, indicando que não houve a decomposição térmica completa dos mesmos na condição $450^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

O aumento da temperatura de calcinação torna os produtos das calcinações mais cristalinos, com picos menos largos e de maiores intensidades (*counts*). A condição de calcinação dos oxalatos mistos de terras raras na temperatura de $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora demonstra ser a mais adequada para ser usada em mufla porque permite a decomposição térmica completa dos oxalatos mistos e a obtenção dos respectivos óxidos mistos de terras raras (alto teor de ETR_2O_3).

5.3.3.2 – Lixiviação com solução de HCl grau pureza analítica (37% m/m) dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras

O óxido de Ce III (Ce_2O_3) é solúvel em ácidos minerais, tais como HCl, HNO_3 , enquanto que o óxido de Ce^{4+} (CeO_2) não é solúvel em ácidos minerais (Abrão, 1994). A reação mostrada na Eq. 5-59 apresenta a dissolução do Ce_2O_3 pelo ácido clorídrico, com formação do cloreto de cério III (CeCl_3).



Os ensaios descritos a seguir tiveram como objetivo avaliar o efeito da temperatura e do tempo de residência de calcinação dos oxalatos mistos de terras raras na oxidação térmica do cério III (Ce_2O_3) para cério IV (CeO_2) através da solubilização dos produtos das calcinações em solução de ácido clorídrico 37% m/m. Os produtos das calcinações foram lixiviados com soluções de HCl com concentrações 37% m/m (12 mol.L^{-1}), teor de sólidos de 25% m/m, temperatura de 90°C e tempo de agitação de 4 horas.

A Tabela 5.43 mostra os resultados dos ensaios de lixiviação com solução de ácido clorídrico 37% m/m dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras obtidos em mufla em diferentes temperaturas e tempos de residência.

Tabela 5.43 – Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras realizados em mufla e obtidos em várias temperaturas e tempos de residência

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450		700		1100	
	1	4	1	4	1	4
Tempo de calcinação em mufla (h)						
Massa dos produtos das calcinações (g)	67,39 ±0,07	50,28 ±0,05	50,28 ±0,05	47,91 ±0,05	47,91 ±0,05	46,77 ±0,05
Massa de HCl 37% m/m (g)	202,18 ±0,20	150,84 ±0,15	150,84 ±0,15	143,62 ±0,14	163,06 ±0,15	140,10 ±0,14
Massa de água de diluição (g)	145,00 ±0,15	110,00 ±0,11	155,00 ±0,16	145,00 ±0,15	137,00 ±0,14	135,00 ±0,15
Massa de licor clorídrico rico em terras raras (g)	339,74 ±0,34	295,45 ±0,30	340,00 ±0,34	325,00 ±0,33	329,56 ±0,33	310,00 ±0,31
Densidade do licor clorídrico rico em terras raras a 20°C (g/cm ³)	1,121 ±0,002	1,263 ±0,002	1,261 ±0,002	1,259 ±0,002	1,268 ±0,002	1,281 ±0,002
Concentração de ETRs no licor clorídrico rico em terras raras (gL ⁻¹)	60,96 ±1,52	159,46 ±3,99	172,05 ±4,30	177,26 ±4,43	177,09 ±4,43	186,79 ±4,67
Concentração de ETRCl ₃ no licor clorídrico rico em terras raras (gL ⁻¹)	107,07 ±2,68	279,80 ±7,00	301,85 ±7,55	310,99 ±7,72	310,66 ±7,77	327,6 9±8.19
Massa de água de lavagem da torta (g)	76,57 ±0,08	14,98 ±0,01	18,55 ±0,03	12,50 ±0,01	18,47 ±0,02	11,56 ±0,01
Massa de licor clorídrico pobre em terras raras (g)	216,62 ±0,22	43,28 ±0,04	63,24 ±0,06	42,51 ±0,04	53,70 ±0,05	34,17 ±0,03
Densidade do licor clorídrico pobre em terras raras a 20°C (g/cm ³)	1,015 ±0,002	1,043 ±0,002	1,080 ±0,002	1,109 ±0,002	1,028 ±0,002	1,043 ±0,002
Concentração de ETRs no licor clorídrico pobre em terras raras (gL ⁻¹)	6,12 ±0,15	24,01 ±0,60	23,21 ±0,58	23,00 ±0,58	16,65 ±0,42	22,68 ±0,57
Massa de licor clorídrico de terras raras (g)	556,36 ±0,56	338,73 ±0,34	403,24 ±0,40	367,51 ±0,37	383,26 ±0,38	344,1 7±0,34

Densidade do licor clorídrico de terras raras a 20°C (g/cm ³)	1,080 ±0,002	1,235 ±0,002	1,233 ±0,002	1,242 ±0,002	1,234 ±0,002	1,257 ±0,002
Concentração de ETRs no licor clorídrico de terras raras (gL ⁻¹) (C_{ETRs})	38,31 ±0,96	139,05 ±3,48	145,49 ±3,64	157,32 ±3,83	151,45 ±3,79	166,85 ±4,17
Concentração de cloreto no licor clorídrico de terras raras (gL ⁻¹)	50,65 ±1,27	108,96 ±2,72	108,75 ±2,72	109,71 ±2,74	105,66 ±2,64	115,04 ±2,88
Massa de torta seca (g)	39,87±0,04	0	0	0	0	0
Teor de ETRs na torta seca (% m/m)	44,24±1,10	-	-	-	-	-
Composição química do licor clorídrico de terras (gL ⁻¹)						
La	6,55±0,16	25,3±0,66	26,7±0,7	28,9±0,	27,6±0,	30,3±0,8
Ce	21,2±0,5	70,2±1,8	74,4±1,9	80,5±2,	75,7±1,	84,5±2,1
Pr	1,53±0,04	8,27±0,21	8,59±0,21	9,27±0,	9,27±0,	9,89±0,25
Nd	7,80±0,20	28,9±0,7	29,7±0,7	32,2±0,	32,3±0,	34,8±0,9
Outros elementos terras	1,26±0,03	6,45±0,16	6,12±0,15	6,62±0,	6,38±0,	7,03±0,18
Razões mássicas no licor clorídrico de terras raras (% m/m)						
La/ETRs	16,7	17,8	17,9	17,9	17,8	17,8
Ce/ETRs	54,0	49,3	49,9	49,9	48,9	49,6
Pr/ETRs	3,99	5,89	5,88	5,79	6,09	5,86
Nd/ETRs	19,9	20,3	19,9	20,0	20,9	20,4

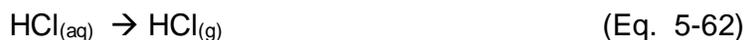
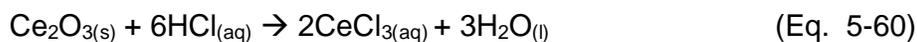
(*) Obtidos após a mistura dos licores clorídrico de terras raras e pobres de terras raras.
CETRs: Concentração dos elementos terras raras.

O único produto da calcinação que não foi completamente lixiviado pela solução de ácido clorídrico 37% m/m foi obtido na condição 450°C/1h. Isso aconteceu devido a decomposição incompleta dos oxalatos mistos de terras raras.

Observa-se aumento das densidades dos licores clorídrico rico de terras raras com o aumento da temperatura de calcinação dos oxalatos mistos de terras raras. Da mesma forma, ocorre aumento das concentrações dos elementos terras raras (ETRs) nos licores. Houve completa dissolução dos produtos das calcinações obtidos nas condições 450°C/4h, 700°C/1h, 700°C/4h, 1110°C/1h e 1100°C/4h.

Devido a formação da estrutura cristalina Ce₄O₇, mistura de 49% m/m de Ce₂O₃ e 51% m/m de CeO₂, as reações envolvidas na dissolução dos produtos das

calcinações completas podem ser explicadas pelas Eq. 5-60 e Eq. 5-62. Parte do HCl que não reage é vaporizado (Eq. 5-62).



É possível ver que parte dos íons Ce^{4+} são reduzidos pelos íons Cl^- , formando íons Ce^{3+} e liberando gás cloro (Cl_2). A perda de HCl por vaporização correspondeu a aproximadamente 40% em massa da quantidade de HCl adicionado inicialmente nos ensaios de lixiviação. A razão mássica Ce/ETRs não variou significativamente em comparação a observada na composição dos oxalatos mistos de terras raras.

O licor clorídrico de terras raras com concentrações de ETRs variando entre 38 gL^{-1} e 167 gL^{-1} e ETRCl_3 variando entre 67 gL^{-1} e 294 gL^{-1} .

A Tabela 5.44 mostra que a composição química da torta seca obtida após lixiviação do produto da calcinação dos oxalatos mistos de terras raras realizada em mufla a $(450 \pm 2)^\circ\text{C}$ e 1 h com solução de HCl 37% m/m.

Tabela 5.44 – Composições da torta seca obtida após lixiviação do produto da calcinação dos oxalatos mistos de terras raras na temperatura de $(450 \pm 2)^\circ\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora com solução de HCl 37% m/m

Elemento	(% m/m)
ETR_2O_3	$53,0 \pm 1,3$
ETRs	$44,2 \pm 1,1$
Carbono	$12,0 \pm 0,3$
Impurezas (*)	$2,99 \pm 0,07$
Razão mássica	(kg/kg)
La/ETRs	11,7
Ce/ETRs	45,3
Pr/ ETRs_3	7,5
Nd/ETRs	29,5
Outros elementos terras	5,9

(*) Impurezas: CaO, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , Sulfato, P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 .

Verifica-se que o mesmo não dissolveu completamente devido à presença de oxalatos em sua composição, comprovado pelo alto teor de carbono (12,0±0,3% m/m).

As porcentagens em massa de La, Ce, Pr e Nd contidas nas composições dos produtos das calcinações que foram lixiviadas com ácido clorídrico são apresentadas na Tabela 5.45. Essas porcentagens foram calculadas com a equação mostrada na Eq. 5-63.

$$\text{Recuperação de X (\%)} = \frac{(\text{C}_{\text{ETRS}} \text{ no licor clorídrico de terras raras}) \times (\text{Volume de licor clorídrico de terras raras, VolHCl}) \times (\text{Razão mássica X/ETRs no licor clorídrico de terras raras})}{(\text{Massa do produto da calcinação, } M_{\text{calcinado}}) \times (\% \text{ ETRs no produto da calcinação}) \times (\text{Razão mássica X/ETRs no produto da calcinação})} \times 100$$

(Eq. 5-63)

Onde: C_{ETRS} são as concentrações dos ETRs nos licores clorídricos fornecidos na Tabela 5.43; Razão mássica X/ETRs em % m/m, onde X pode ser La, Ce, Pr, e Nd são obtidos na Tabela 5.43; $M_{\text{calcinado}}$, %X e razão mássica X/ETRs em % m/m nos produtos das calcinações são obtidos na Tabela 5.42.

A Tabela 5.45 apresenta as extrações de La, Ce, Pr e Nd obtidas nos ensaios de lixiviação com solução de HCl 37% m/m dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras realizadas em diferentes temperaturas e tempo de residência na mufla.

Tabela 5.45 – Extrações de La, Ce, Pr e Nd obtidas nos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras realizados em mufla em várias temperaturas e tempos de residência (% m/m)

Condição de calcinação/ Elemento terra raras	La	Ce	Pr	Nd
450°C/1h	48	57	37	46
450°C/4h	100	100	100	100
700°C/1h	100	100	100	100
700°C/4h	100	100	100	100
1100°C/1h	100	100	100	100
1100°C/4h	100	100	100	100

Com exceção do ensaio realizado a 450°C/1h, nos demais ocorreram a completa dissolução do La, Ce, Pr e Nd. Não houve dissolução completa do La (48%), Ce (57%), Pr (37%) e Nd (46%) no ensaio com o produto da calcinação mufla dos oxalatos mistos de terras raras na condição 450°C/1h.

5.3.4 – Oxalato de cério puro

5.3.4.1 – Calcinação do oxalato de cério puro

A Tabela 5.46 mostra os resultados dos ensaios de calcinação do oxalato de cério puro (grau pureza analítica) em mufla nas temperaturas de (450±2)°C, (700±2)°C e (1100±5)°C e tempo de residência de 1 hora. Em cada ensaio foi usado (100,00±0,01) gramas de oxalato de cério puro.

Tabela 5.46 – Resultados dos ensaios de calcinação do oxalato de cério puro em mufla em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora e análises química dos respectivos produtos das calcinações

Temperatura de calcinação (°C)	450	700	1100
Massa dos produtos das calcinações (g)	61,9 ± 0,1	53,9 ± 0,1	52,2 ± 0,1
Perda de massa (% m/m)	38	46	48
Composições químicas dos produtos das calcinações (% m/m)			
CeO ₂	82,6±2,1	99,1±2,0	99,8±2,5
Ce	60,3±1,5	80,7±2,0	81,2±2,0
Carbono	4,68±0,12	0,19±0,01	<0,03
Outros elementos	0,19±0,01	0,23±0,01	0,24±0,01

Novamente verifica-se que somente na temperatura de $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ houve completa decomposição do oxalato de cério puro devido à ausência de carbono em sua composição. O maior teor de CeO_2 foi obtido no ensaio realizado a $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$. A perda de massa de 48% indica que o oxalato de cério puro apresenta em torno de sete moléculas de água em sua composição, podendo ser representado por $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A perda de massa esperada para esse composto anidro ($\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) seria de aproximadamente 37%. Como esperado, os teores de CeO_2 e das impurezas aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação e a razão mássica CeO_2/Ce foi de 1,23 kg/kg nos produtos da calcinação obtidos a partir de $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

A Figura 5.18 mostra os difratogramas do CeO_2 padrão, oxalato de cério puro e dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro obtidos nas temperaturas de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora.

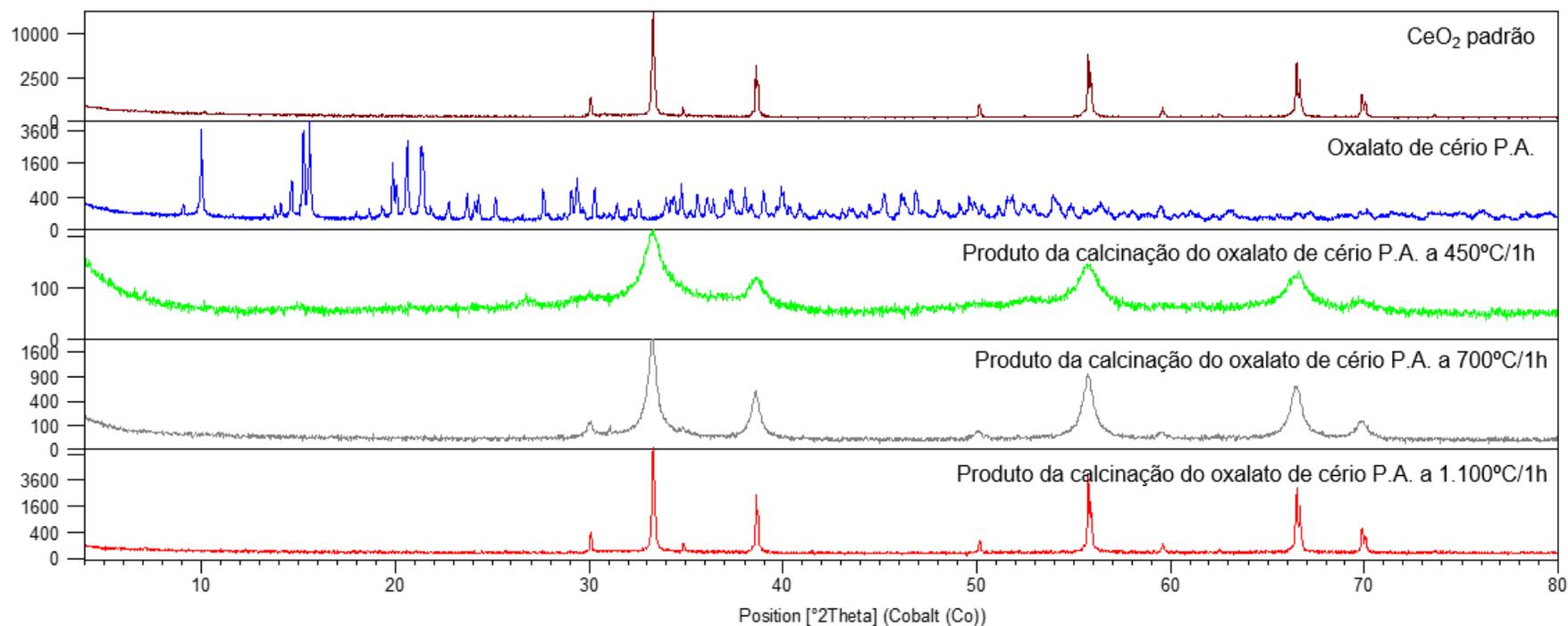


Figura 5.18 – Difrátogramas do CeO₂ padrão (99,9% m/m), do oxalato de cério puro e dos produtos das calcinações em mufla do oxalato de cério puro obtidos em mufla nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 1 hora

Observa-se que os picos são menos largos nos produtos obtidos em maiores temperaturas de calcinação, indicando maior cristalinidade. Os picos dos produtos das calcinações obtidos a $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ coincidem com os picos do CeO_2 padrão, sendo um indicativo de que houve formação do CeO_2 nesses produtos. Há diferenças significativas entre a difratometria do oxalato de cério puro e dos produtos das calcinações.

Os produtos das calcinações do oxalato de cério puro foram lixiviados com solução de ácido clorídrico 37% m/m para avaliar a fixação térmica do cério. Entende-se por fixação térmica, a não solubilização do cério na solução de ácido clorídrico. Os resultados são descritos no próximo item desse estudo.

5.3.4.2 – Lixiviação com solução de HCl grau pureza analítica (37% m/m) dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro

Os resultados dos ensaios de lixiviação com solução de HCl 37% m/m dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro obtidos nas temperaturas de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora, além das análises química e das densidades dos respectivos licores de cloreto de cério, são apresentados na Tabela 5.47.

Tabela 5.47 – Resultados dos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro obtidos em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 h com solução de HCl 37% m/m

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450	700	1.100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1		
Massa dos produtos das calcinações (g)	61,85±0,06	53,92±0,05	52,17±0,05
Massa de HCl 37% m/m (g)	185,59±0,1	161,77±0,16	156,99±0,16
Massa de água de diluição (g)	30,44±0,03	67,01±0,07	55,03±0,06
Massa de licor clorídrico rico de cério (g)	-	220,45±0,22	198,20±0,20
Densidade do licor clorídrico rico de cério a	-	1,073±0,002	1,012±0,002
Concentração de cério no licor clorídrico rico de cério (gL ⁻¹)	-	40,0±1,0	0,58±0,03
Massa de água de lavagem da torta (g)	-	189,57±0,19	198,45±0,20
Massa de licor clorídrico pobre de cério (g)	-	194,63±0,19	196,53±0,20
Densidade do licor clorídrico pobre de cério a (20±2)°C (g/cm ³)	-	1,007±0,002	1,007±0,002
Concentração de Ce no licor clorídrico pobre de cério (gL ⁻¹)	-	4,50±0,23	0,30±0,01
Massa de licor clorídrico de cério (g)	-	415,08±0,42	394,73±0,39
Densidade do licor clorídrico de cério a 20°C (g/cm ³)	-	1,042±0,002	1,010±0,002
Concentração de Ce no licor clorídrico de cério (gL ⁻¹)	-	23,36±0,60	0,44±0,02
Massa de torta seca (g)	-	42,66±0,04	51,85±0,05
Teor de cério na torta seca (% m/m)	-	80,9±2,0	81,4±2,0

O produto da calcinação do oxalato de cério puro na temperatura de (450±2)°C e 1 hora reagiu instantaneamente com ácido clorídrico gerando bastante espuma e devido a isso não foi possível separar o licor de cloreto de cério obtido nesse ensaio. Isso ocorreu porque a baixa temperatura de calcinação não decompôs completamente o oxalato de cério puro gerando a formação de compostos químicos intermediários, tais como óxido-carbonato de cério, que são prontamente solúveis em ácido clorídrico com forte liberação de gases (CO₂) (Lucas et al., 2015). Esse calcinado apresentou alto teor de carbono total em sua composição (4,68±0,12% m/m), outro indicativo de que a decomposição térmica do oxalato de cério puro nessa condição de calcinação não foi completa.

O aumento da temperatura de calcinação implicou em maior quantidade de massa da torta seca, diminuição na concentração de cério e na densidade dos licores de cério, indicativos da diminuição da quantidade de cério solubilizada.

A Tabela 5.48 mostra as análises químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora.

Tabela 5.48 – Análise químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro em diferentes temperaturas e tempos de residência de 1 hora

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450	700	1100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1		
Análise química dos licores de cloreto de cério (gL ⁻¹)			
Ce	ND	23,4±0,6	0,44±0,02
Cl	ND	426±11	8,27±0,44
Massa de cério solubilizado (%)	ND	21	0,40

ND: Não disponível

Os resultados dos ensaios de lixiviação com solução de ácido clorídrico 37% m/m dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro nas temperaturas de (700±2)°C e (1100±5)°C mostram que 81,9% do cério e 99,7% foram respectivamente oxidados para íons Ce⁴⁺ (CeO₂), não sendo lixiviado com solução de HCl 37% m/m. O aumento da temperatura de calcinação intensificou a oxidação do cério, tornando-o menos solúvel em solução de HCl 37% m/m, já que as concentrações de cério nos licores de cério reduziram de (22,8±0,6) gL⁻¹, no ensaio realizado a (700±2)°C, para apenas (0,44±0,02) gL⁻¹ no ensaio executado a (1100±5)°C.

Quando comparado com os resultados obtidos nos ensaios com os oxalatos mistos de terras raras, verifica-se que todo cério presente na composição dos produtos das calcinações dos oxalatos mistos de terras raras, obtidos em mufla nas temperaturas de (700±2)°C e (1100±5)°C e tempo de residência de 1 hora, foram lixiviados com solução de HCl 37% m/m, enquanto que 18,1% e apenas 0,30% do cério dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro obtidos a (700±2)°C e

(1100±5)°C foram lixiviados com solução de HCl 37% m/m. Essa diferença de comportamento é um indicativo de que a presença dos outros elementos terras raras e de algumas impurezas na composição dos oxalatos mistos de terras raras estão evitando a oxidação completa dos íons Ce³⁺ para íons Ce⁴⁺, conseqüentemente, tornando-o solúvel em solução de ácido clorídrico 37% m/m.

5.3.5 – Carbonatos mistos de terras raras

5.3.5.1 – Calcinação dos carbonatos mistos de terras raras

Os carbonatos mistos de terras raras (ETR₂(CO₃)₃) reagem facilmente com os ácidos minerais, tais como ácido clorídrico e ácido nítrico, formando os respectivos cloretos (ETRCl₃) e nitratos (ETR(NO₃)₃) de terras raras, com liberando do gás CO₂, conforme mostrado nas reações da Eq. 5-64 e Eq. 5-65 (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).



Dessa forma, os carbonatos mistos de terras raras não precisariam ser calcinados para geração dos respectivos óxidos mistos porque são facilmente solubilizados pelos ácidos clorídrico e nítrico. Por outro lado, os oxalatos mistos de terras raras obrigatoriamente necessitam ser calcinados para obtenção dos respectivos óxidos mistos, já que os oxalatos não são solúveis em ácidos minerais (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).

Os ensaios descritos a seguir tiveram como objetivo avaliar o efeito do tratamento térmico dos carbonatos mistos de terras raras na oxidação do cério.

Para isso foram realizados dois ensaios de calcinação na temperatura de (1100±5)°C e 1 hora de tempo de residência com as amostras dos carbonatos mistos de terras raras. Os produtos das calcinações foram lixiviados com solução de HCl 37% m/m, mesmas condições usadas nos ensaios realizados com os produtos das

calcinações dos oxalatos mistos de terras raras e do oxalato de cério puro, ou seja, com teor de sólidos de 25% m/m e temperatura de 90°C por 4 horas. Em cada ensaio, foi usado (100,00±0,01) gramas dos carbonatos mistos de terras raras.

A Tabela 5.49 mostra os resultados dos ensaios, realizados em duplicata, de calcinação dos carbonatos mistos de terras raras em mufla, além das composições químicas dos respectivos produtos dessas calcinações. Foi usada temperatura de calcinação considerada de (1100±5)°C e o tempo de residência de 1 hora devido aos melhores resultados terem sido obtidos nessa condição nos ensaios com os oxalatos mistos de terras raras e com o oxalato de cério puro.

Tabela 5.49 – Resultados dos ensaios de calcinação dos carbonatos mistos de terras raras em mufla na temperatura de (1100±5)°C e tempo de residência de 1 hora

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	1100	
Massa dos produtos das calcinações (g)	69,1±0,07	68,9±0,07
Perda de massa na calcinação (% m/m)	31,1	31,4
Composições químicas dos produtos das calcinações (% m/m)		
ETR ₂ O ₃	90,1±2,3	86,1±2,2
ETRs	75,1±1,9	71,7±1,8
Carbono	0,04±0,01	0,02±0,01
Impurezas (*)	9,78±0,49	13,8±0,7
Razões mássicas (kg/kg)		
La/ETRs	18,5	18,7
Ce/ETRs	48,4	50,1
Pr/ETRs	5,55	5,28
Nd/ETRs	23,6	22,1
Outros elementos terras raras/ ETRs (**)	3,91	3,81

(*): Impurezas: CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, Sulfato, P₂O₅, SiO₂ e TiO₂.

(**): Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y e Sc.

Observa-se que não houve decomposição térmica completa dos carbonatos mistos de terras raras devido à presença de baixos teores de carbono nas composições dos respectivos produtos das calcinações. Considerando o teor de carbono inicial (Tabela 5.40) na composição dos carbonatos mistos de terras raras, a eficiência na decomposição térmica em mufla foi de 99,5%.

As razões mássicas La/ETRs, Ce/ETRs, Pr/ETRs and Nd/ETRs não sofreram alterações significativas em comparação com os valores observados nos carbonatos mistos de terras raras (ver Tabela 5.41). A razão mássica $\text{ETR}_2\text{O}_3/\text{ETRs}$ foi de 1,20 kg/kg.

A perda de massa na calcinação dos carbonatos mistos de terras raras foi de aproximadamente 31%, valor esse, como esperado, superior ao obtido nos ensaios com oxalatos mistos de terras raras (52%).

A Figura 5.19 apresentam os difratogramas para a amostra padrão CeO_2 , dos carbonatos mistos de terras raras e do produto da calcinação dos carbonatos mistos de terras raras na temperatura de (1100 ± 5) °C e tempo de residência de 1 hora.

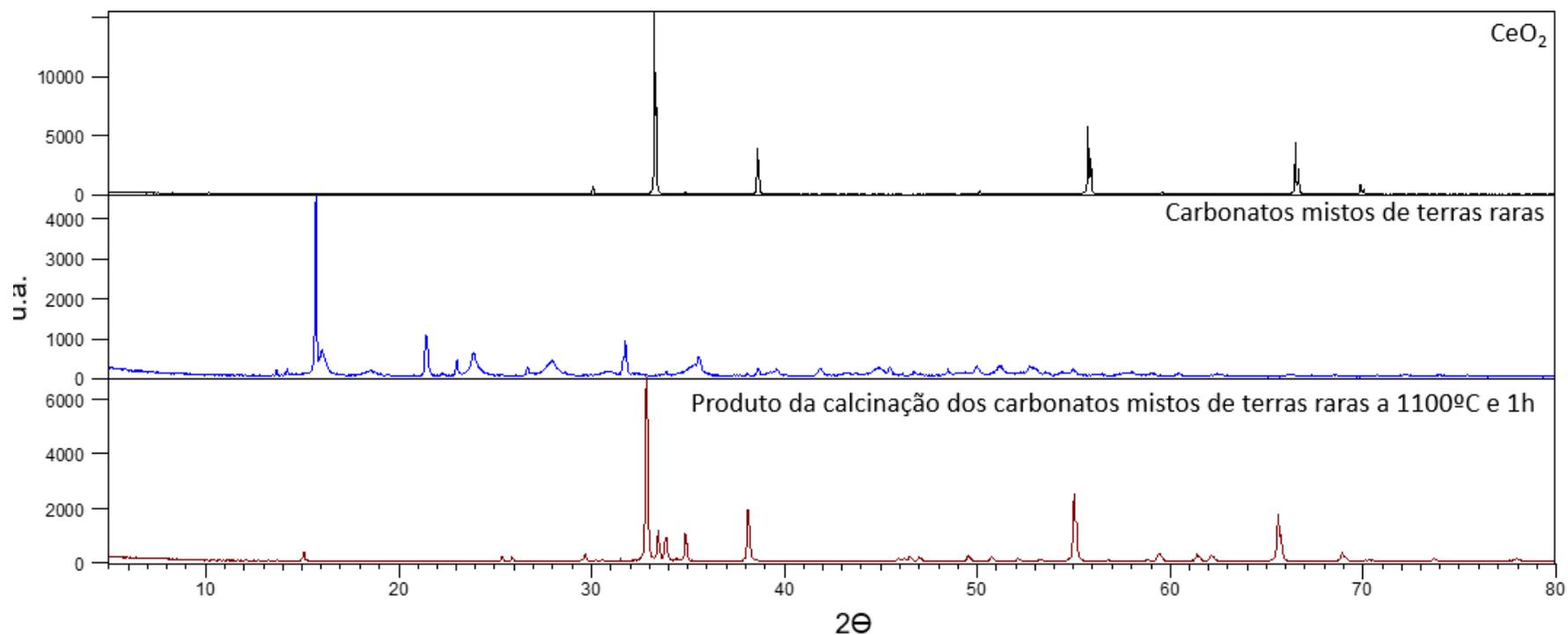


Figura 5.19 – Difratometria de raios X da amostra padrão de CeO_2 , dos carbonatos mistos de terras raras e do produto da calcinação dos carbonatos mistos de terras raras em mufla na temperatura de 1100°C por 1 hora

Observa-se que os picos do produto da calcinação não coincidirem com os picos do padrão CeO₂, mostrando-se a esquerda dos picos do CeO₂ padrão.

5.3.5.2 – Lixiviação com solução de HCl grau pureza analítica (37% m/m) dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras

A Tabela 5.50 mostra os resultados dos ensaios de lixiviação com solução de ácido clorídrico 37% m/m dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras obtidos em mufla na temperatura de (1100±5)°C e tempo de residência de 1 hora. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 5.50 – Resultados dos ensaios de lixiviação com ácido clorídrico dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras realizados em mufla na temperatura de (1100±5)°C e tempo de residência de 1 hora

Identificação do ensaio	I	II
Temperatura de calcinação em mufla (°C)	1100	1100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	1
Massa dos produtos das calcinações (g)	72,01±0,07	68,60±0,07
Massa de HCl 37% m/m (g)	214,62±0,2	205,80±0,2
Massa de água de diluição (g)	170,77±0,1	180,00±0,1
Massa de licor clorídrico rico em terras raras (g)	383,72±0,3	378,53±0,3
Densidade do licor clorídrico rico em terras raras a (20±2)°C (g/cm ³)	1,177±0,00	1,108±0,00
Concentração de ETRs no licor clorídrico rico em terras raras (gL ⁻¹)	95,7±2,4	61,5±1,5
Concentração de ETRCl ₃ no licor clorídrico rico em terras raras (gL ⁻¹)	169±4	108±3
Massa de água de lavagem da torta (g)	226,66±0,2	226,72±0,2
Massa de licor clorídrico pobre em terras raras (g)	222,14±0,2	232,10±0,2
Densidade do licor clorídrico pobre em terras raras a (20±2)°C	1,027±0,00	1,019±0,00
Concentração de ETRs no licor clorídrico pobre em terras raras (gL ⁻¹)	11,0±0,6	6,85±0,34
Concentração de ETRCl ₃ no licor clorídrico pobre em terras raras (gL ⁻¹)	19,4±1,0	12,1±0,6
Massa de licor clorídrico de terras raras (g) (*)	605,86	610,63
Densidade do licor clorídrico de terras raras a (20±2)°C (g/cm ³)	1,122±0,00	1,074±0,00
Concentração de ETRs no licor clorídrico de terras raras (gL ⁻¹)	64,6±1,6	40,7±1,0
Concentração de ETRCl ₃ no licor clorídrico de terras raras (gL ⁻¹)	109,1±2,7	69,9±1,7
Massa de torta seca (g)	31,34±0,03	35,23±0,04
Massa do produto da calcinação não lixiviada (%)	44	51
Teor de ETR ₂ O ₃ na torta seca (% m/m)	99,3±2,6	99,2±2,5

(*) Obtidos após a mistura dos licores clorídrico de terras raras e pobres de terras raras.

Verifica-se que aproximadamente 47% da massa dos produtos das calcinações não foram lixiviados com solução de HCl 37% m/m.

A Tabela 5.51 mostra as análises químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras na condição 1100°C/1h. Enquanto que a Tabela 5.52 apresenta as razões mássicas dos elementos terras raras individuais/ETRs nos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação clorídrica dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras.

Tabela 5.51 – Análise químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	1100	
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	
Concentrações no licor clorídrico de terras raras (gL ⁻¹)		
ETRs	61,8±1,5	39,6±1,0
La	36,7±0,9	21,8±0,5
Ce	5,37±0,13	1,62±0,04
Pr	4,67±0,12	3,43±0,09
Nd	12,0±0,3	9,91±0,25
Outros elementos terras raras	3,09±0,08	2,90±0,07
Cl	54,5±1,4	41,2±1,0

Tabela 5.52 – Razões mássicas elementos terras raras individuais/ETRs nos licores clorídrico de terras raras obtidos com os diferentes produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras (% m/m)

Condição de calcinação	La/ ETRs	Ce/ ETRs	Pr/ ETRs	Nd/ ETRs	Sm/ ETRs	Eu/ ETRs	Gd/ ETRs	Tb/ ETRs
Ensaio I	59,30	8,69	7,56	19,45	1,13	0,21	3,10	0,33
Ensaio II	54,92	4,10	8,66	25,00	2,34	0,55	3,35	0,30
Condição de calcinação	Dy/ ETRs	Ho/ ETRs	Er/ ETRs	Tm/ ETRs	Yb/ ETRs	Lu/ ETRs	Y/ ETRs	Sc/ ETRs
Ensaio I	0,05	0,00	0,01	0,000	0,007	0,001	0,16	0,003
Ensaio II	0,21	0,02	0,03	0,002	0,008	0,001	0,51	0,002

Observa-se que a razão mássica Ce/ETRs média nos licores clorídricos de terras raras foi de 6,40% m/m, valor bem menor do que a verificada nos produtos das calcinações (Ce/ETRs=49,3% m/m), mostrando que a maior parte do cério não

foi lixiviada. Pelo fato de não ser lixiviado o cério, a razão La/ETRs média foi de 57,1% m/m, valor esse maior que a verificada nos produtos das calcinações (La/ETRs=19,1% m/m, ver Tabela 5.41).

A Tabela 5.53 mostra que as composições químicas das tortas secas obtidas pós lixiviação com solução de ácido clorídrico 37% m/m dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras obtidos na temperatura de 1100°C e tempo de residência de 1 hora.

Tabela 5.53 – Composições das tortas secas obtidas após lixiviação dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras obtidos na temperatura de 1100°C e tempo de residência de 1h com solução de HCl 37% m/m

Identificação do ensaio	I	II
Elemento	(% m/m)	
ETR ₂ O ₃	98,9±2,5	99,2±2,5
ETRs	81,6±2,0	81,4±2,0
Carbono	0,05±0,01	0,11±0,01
Impurezas (*)	0,90±0,02	0,44±0,01
Razão mássica (% m/m)		
La/ETRs	5,80	4,71
Ce/ETRs	77,1	78,8
Pr/ETRs	2,53	2,31
Nd/ETRs	11,7	9,67
Outros óxidos de terras raras	2,86	4,47

(*) Impurezas: CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, Sulfato, P₂O₅, SiO₂ e TiO₂.

Verifica-se diminuições das razões mássicas La/ETRs (5,80% m/m), Pr/ETRs (2,53% m/m) e de Nd/ETRs (11,7% m/m) nos licores em comparação às verificadas nos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras, cujas razões mássicas foram La/ETRs=19,1% m/m, Pr/ETRs=5,84% m/m e Nd/ETRs=23,5% m/m. Por outro lado, a razão Ce/ETRs (78,0% m/m) no licor aumentou consideravelmente em comparação com a observada nos carbonatos mistos de terras raras (Ce/ETRs=48,1% m/m).

Houve redução significativa do teor de impurezas nas tortas seca obtidas na lixiviação dos produtos das calcinações dos carbonatos mistos de terras raras,

indicando que todas as impurezas foram lixiviadas. O teor médio de impurezas nos produtos das calcinações foi de 11,8% m/m, enquanto que esse teor na torta seca foi de apenas 0,67% m/m.

5.3.6 – Carbonato de cério puro

5.3.6.1 – Calcinação do carbonato de cério puro

A Tabela 5.54 mostra os resultados dos ensaios de calcinação realizados em mufla com carbonato de cério puro, além das composições químicas dos respectivos produtos dessas calcinações. As temperaturas de calcinação consideradas foram de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e os tempo de residência de 1 hora.

Tabela 5.54 – Resultados dos ensaios de calcinação do carbonato de cério puro em mufla em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora

Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	450	700	1100
Tempo de residência de calcinação (h)	1	1	1
Massa dos produtos das calcinações (g)	$58,5\pm 0,1$	$57,0\pm 0,1$	$57,5\pm 0,1$
Perda de massa (% m/m)	41	43	43
Composições químicas dos produtos das calcinações (% m/m)			
CeO ₂	$99,3\pm 2,5$	$99,6\pm 2,5$	$100,0\pm 2,5$
Ce	$80,9\pm 2,0$	$81,1\pm 2,0$	$81,1\pm 2,0$
Carbono	$0,15\pm 0,01$	$0,08\pm 0,01$	<0,03
Outros elementos	$0,15\pm 0,01$	$0,12\pm 0,01$	0

Observa-se que não houve decomposição térmica completa do carbonato de cério puro em mufla em temperatura inferior a $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$. Houve redução do teor de carbono nas composições dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro com o aumento da temperatura. Dessa forma, a temperatura de $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ mostra-se ser a mais adequada para a decomposição térmica completa do carbonato de cério puro em mufla.

A perda de massa na calcinação do carbonato de cério puro foi de aproximadamente 43% m/m, valor superior ao esperado para o carbonato de cério

anidro, cujo valor seria de 25%. Essa diferença de perda de massa é explicada pela presença de água de cristalização na composição do carbonato de cério puro.

A Figura 5.20 apresenta os difratogramas para a amostra padrão CeO_2 , carbonato de cério puro e para os produtos das calcinações do carbonato de cério puro nas temperaturas de $(450\pm 2)^\circ\text{C}$, $(700\pm 2)^\circ\text{C}$ e $(1100\pm 5)^\circ\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora.

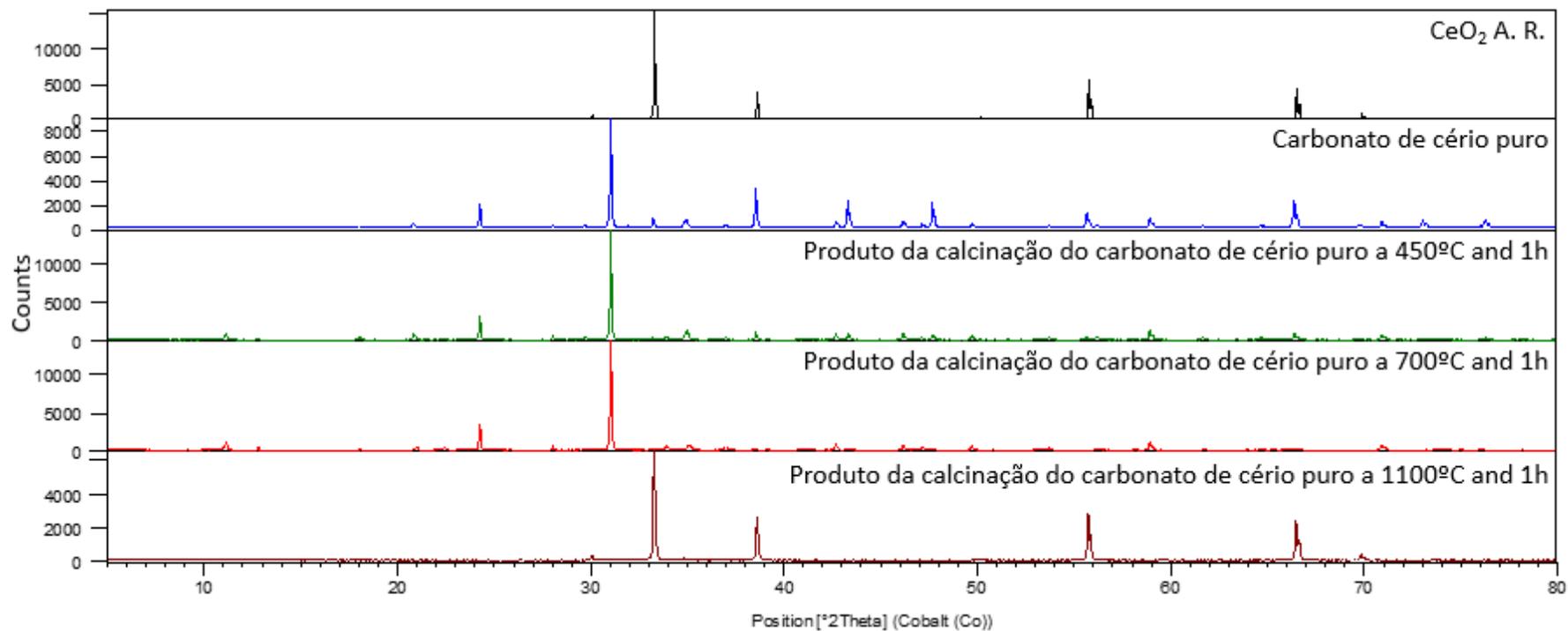


Figura 5.20 – Difractometria de raios X da amostra padrão CeO₂, do carbonato de cério puro e dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em mufla nas temperaturas de 450°C, 700°C e 1100°C e tempo de residência de 1 hora

Observa-se que somente na condição de calcinação em mufla de $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e 1 hora é que os picos do produto da calcinação coincidiram com os picos da amostra padrão de CeO_2 .

5.3.6.2 – Lixiviação com solução de HCl grau pureza analítica (37% m/m) dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro

Os resultados dos ensaios de lixiviação com solução de HCl 37% m/m dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos nas temperaturas de $(450\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $(700\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(1100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora são apresentados na Tabela 5.55.

Tabela 5.55 – Resultados dos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 h com solução de HCl 37% m/m

Temperatura de calcinação em mufla ($^{\circ}\text{C}$)	450	700	1100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	1	1
Massa dos produtos das calcinações (g)	$58,54\pm 0,06$	$57,01\pm 0,06$	$55,55\pm 0,06$
Massa de HCl 37% m/m (g)	$175,62\pm 0,18$	$171,04\pm 0,17$	$166,65\pm 0,17$
Massa de água de diluição (g)	$72,10\pm 0,07$	$83,11\pm 0,08$	$50,05\pm 0,05$
Massa de licor clorídrico rico de cério (g)	$250,03\pm 0,25$	$233,80\pm 0,23$	$217,46\pm 0,22$
Densidade do licor clorídrico rico de cério a $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ (g/cm^3)	$1,146\pm 0,002$	$1,065\pm 0,002$	$1,014\pm 0,002$
Concentração de cério no licor clorídrico rico de cério (g/L^{-1})	$90,3\pm 2,3$	$33,7\pm 0,8$	$1,72\pm 0,09$
Massa de água de lavagem da torta (g)	$171,11\pm 0,17$	$229,95\pm 0,23$	$231,13\pm 0,23$
Massa de licor clorídrico pobre de cério (g)	$162,83\pm 0,16$	$230,65\pm 0,23$	$225,97\pm 0,23$
Densidade do licor clorídrico pobre de cério a $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ (g/cm^3)	$1,019\pm 0,002$	$1,008\pm 0,002$	$1,004\pm 0,002$
Concentração de Ce no licor clorídrico pobre de cério (g/L^{-1})	$12,2\pm 0,3$	$4,08\pm 0,20$	$0,14\pm 0,01$
Massa de licor clorídrico de cério (g)	$412,86\pm 0,41$	$464,45\pm 0,46$	$443,43\pm 0,44$
Densidade do licor clorídrico de cério a $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ (g/cm^3)	$1,096\pm 0,002$	$1,036\pm 0,002$	$1,009\pm 0,002$
Concentração de Ce no licor clorídrico de cério (g/L^{-1})	$57,3\pm 1,4$	$18,6\pm 0,5$	$0,91\pm 0,05$
Massa de torta seca (g)	$31,50\pm 0,03$	$46,31\pm 0,05$	$55,02\pm 0,06$
Teor de cério na torta seca (% m/m)	$81,4\pm 2,0$	$81,4\pm 2,0$	$81,4\pm 2,0$

O aumento da temperatura de calcinação do carbonato de cério puro implicou em aumento na massa da torta seca, diminuição nas concentrações de cério e nas densidades dos licores. Essas variações indicam diminuição da quantidade de cério solubilizada.

A Tabela 5.56 mostra as análises químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora.

Tabela 5.56 – Análise químicas dos licores clorídrico de terras raras obtidos nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro em diferentes temperaturas e tempos de residência de 1 hora

Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450	700	1100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	1	1
Análise química dos licores de cloreto de cério (gL ⁻¹)			
Ce	57,3±1,4	18,6±0,5	0,91±0,05
Cl	95,6±2,4	31,9±0,8	2,39±0,12
Massa de cério solubilizado (%)	46	18	1

Verifica-se uma redução da quantidade de cério lixiviado com aumento da temperatura usada nas calcinações do carbonato de cério puro. A maior quantidade de cério lixiviado ocorreu no ensaio realizado a (450±2)°C e a menor quantidade foi verificada no ensaio com o produto da calcinação obtido a (1100±5)°C.

A Tabela 5.57 apresenta a perda de massa de ácido clorídrico por vaporização nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em diferentes temperaturas e tempos de residência.

Tabela 5.57 – Perda de ácido clorídrico por vaporização nos ensaios de lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro obtidos em diferentes temperatura e tempos de residência

de 1 hora			
Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450	700	1100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	1	1
Perda de HCl por vaporização (% em massa)	43	77	98

Parte do ácido clorídrico que não reage é vaporizado e não é reportado para o licor.

As composições dos sólidos obtidos após as lixiviações dos produtos das calcinações dos carbonatos de cério puro com solução de HCl 37% m/m são apresentados na Tabela 5.58.

Tabela 5.58 – Composições dos sólidos obtidos após lixiviação dos produtos das calcinações do carbonato de cério puro em diferentes temperaturas e tempo de residência de 1 hora com solução

de HCl 37% m/m			
Temperatura de calcinação em mufla (°C)	450	700	1100
Tempo de calcinação em mufla (h)	1	1	1
	% m/m		
CeO ₂	99,9±0,1	100,0	100,0
Carbono	0,04±0,01	0,04±0,01	<0,03

5.3.7 – Avaliação das fases cristalinas por difratometria de raios X

A Figura 5.21 apresenta os difratogramas do CeO₂ padrão e dos produtos das calcinações do oxalato de cério puro, carbonato de cério puro e dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras obtidos na temperatura de (1100±5)°C e tempo de residência de 1 hora.

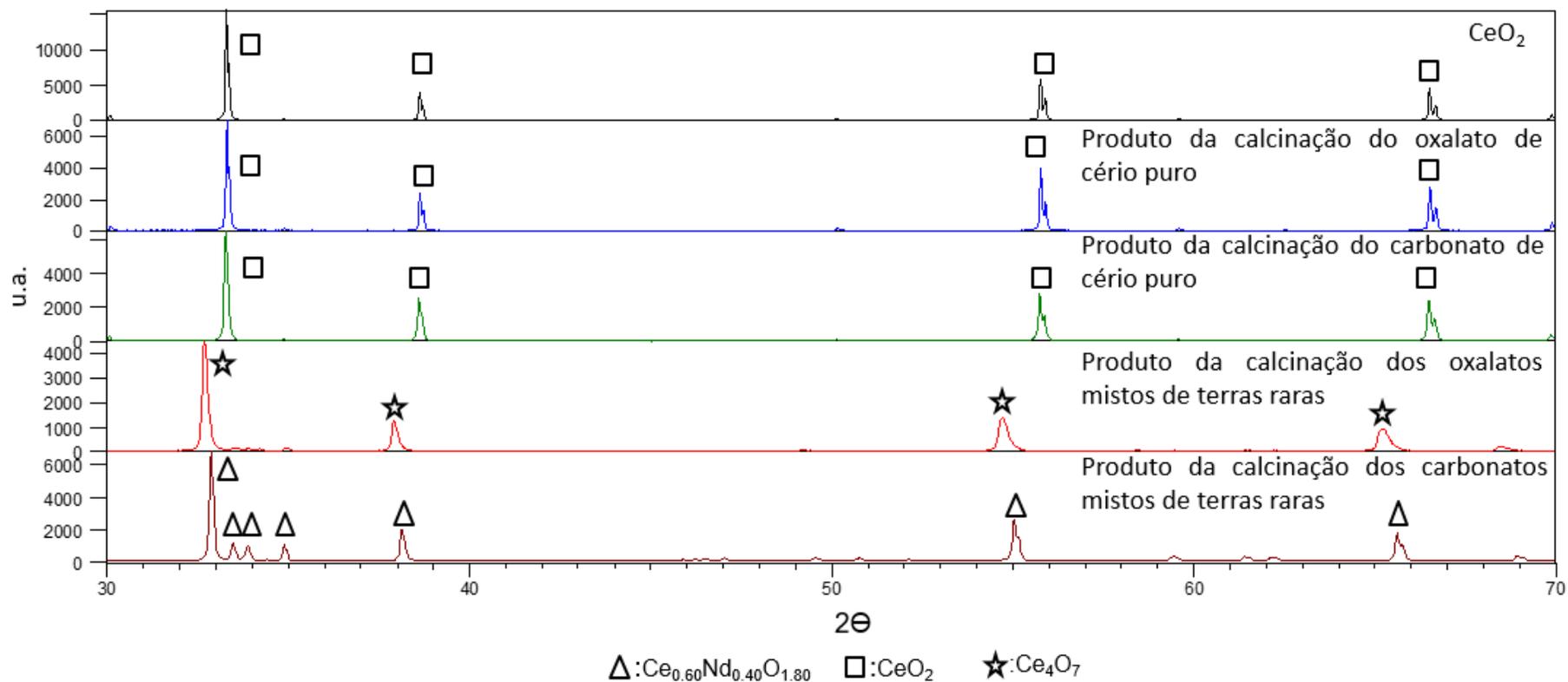


Figura 5.21 – Difrações de raios X da amostra padrão CeO_2 , dos produtos das calcinações em mufla do oxalato de cério puro, do carbonato de cério III puro, dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras na temperatura de $(1100 \pm 5)^\circ\text{C}$ e tempo de residência de 1 hora

A Figura 5.22 mostra um zoom dos mesmos difratogramas no intervalo 2θ 30° a 40° , onde está localizado os dois picos principais.

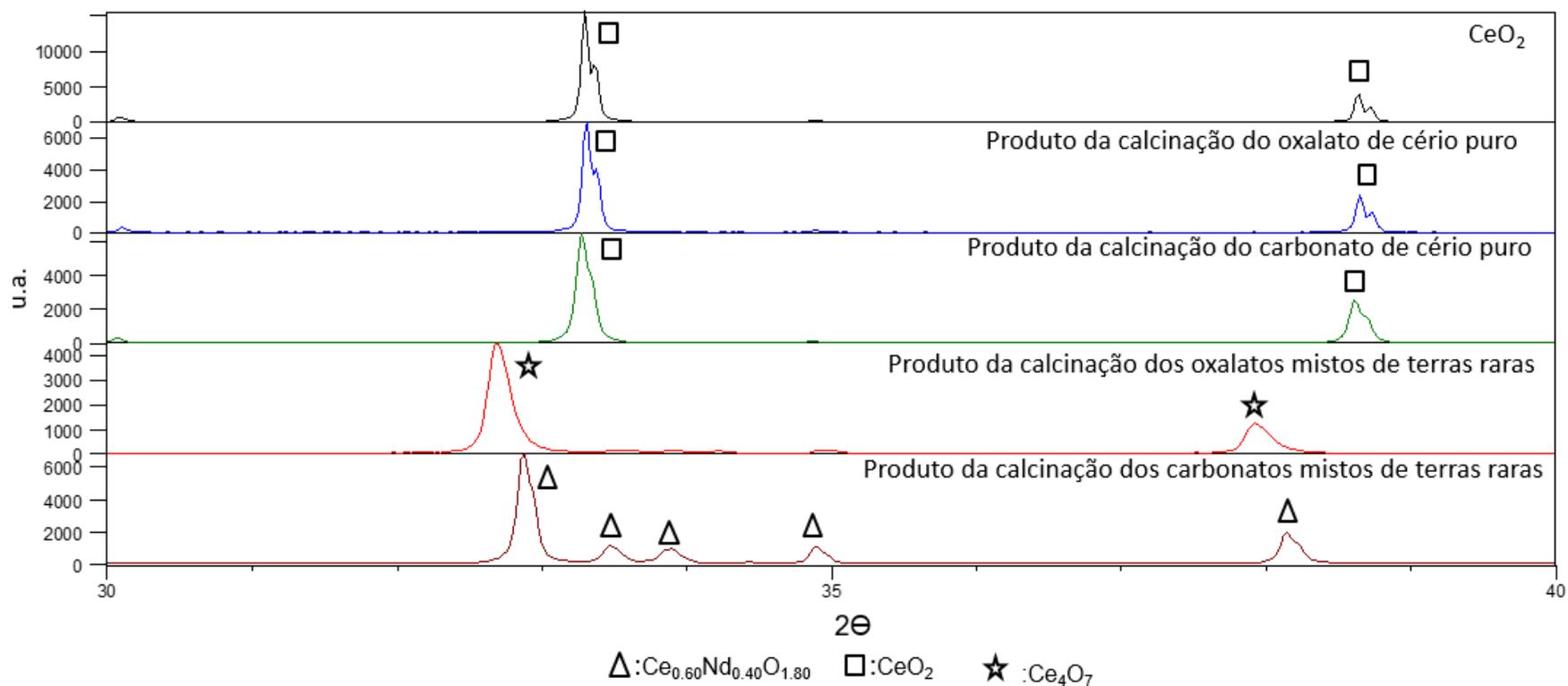


Figura 5.22 – Difrações de raios X da amostra padrão CeO_2 , dos produtos das calcinações em mufla do oxalato de cério puro, do carbonato de cério puro, dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras na temperatura de $(1100 \pm 5)^\circ C$ e tempo de residência de 1 hora, ZOOM (30° a 40° 2θ)

Observa-se que os picos dos produtos das calcinações do oxalato e do carbonato de cério puros coincidem com os picos dos CeO_2 padrão, mostrando, dessa forma, que as decomposições térmicas completas desses produtos geraram estruturas cristalinas representadas por CeO_2 . Conforme descrito anteriormente, os produtos das calcinações obtidos com esses dois sais puros não foram lixiviados com solução de HCl 37% m/m.

O mesmo não se pode afirmar para os produtos das calcinações dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras, sendo observado a formação de um composto intermediário, identificado por difratometria de raios X como Ce_4O_7 , mistura de Ce_2O_3 (Ce^{3+}) e CeO_2 (Ce^{4+}), após a decomposição térmica dos oxalatos mistos de terras raras. Enquanto que foi identificado por difratometria de raios X a formação do óxido de cério e neodímio ($\text{Ce}_{0,60}\text{Nd}_{0,40}\text{O}_{1,80}$) ou ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x=0,40$) após a decomposição térmica dos carbonatos mistos de terras raras. Conforme descrito anteriormente, os ensaios de lixiviação com solução de HCl 37% m/m mostraram que o produto da calcinação dos oxalatos mistos de terras raras (Ce_4O_7) foi completamente solubilizado, enquanto que o produto da calcinação dos carbonatos mistos de terras raras não foi lixiviado com solução de HCl 37% m/m.

A identificação da formação da estrutura cristalina Ce_4O_7 é a novidade desse estudo e é a explicação para a não fixação térmica do cério quando o produto da calcinação completa dos oxalatos mistos de terras raras é lixiviado com solução de ácido clorídrico 37% m/m. Enquanto que a estrutura cristalina ($\text{Ce}_{0,60}\text{Nd}_{0,40}\text{O}_{1,80}$ ou ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, $x=0,40$) já tinha sido identificada por Horlait et al. (2012), a qual também não se mostrou solúvel em ácido minerais, assim, como observado nesse estudo.

5.3.8 – Hidróxidos mistos de terras raras

A análise química do licor clorídrico obtido após a lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras é apresentada na Tabela 5.59 e as concentrações individuais de cada elemento terras raras nesse licor são mostradas na Tabela 5.60.

Tabela 5.59 – Análise química do licor clorídrico de terras raras obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹

ETR ₂ O ₃ (gL ⁻¹)	ETR ³⁺ (gL ⁻¹)	Ca ²⁺ (gL ⁻¹)	Mg ²⁺ (gL ⁻¹)	Mn ²⁺ (gL ⁻¹)	Fe ³⁺ (gL ⁻¹)	Al ³⁺ (gL ⁻¹)
112±3	93,8±2,3	0,73±0,02	0,012±0,001	0,013±0,001	0	0,29±0,01

PO ₄ ³⁻ (gL ⁻¹)	Th ⁴⁺ (mgL ⁻¹)	UO ₂ ²⁺ (mgL ⁻¹)	Sulfato (gL ⁻¹)	Cloreto (gL ⁻¹)	Densidade 20°C (g/cm ³)
0,01±0,01	<0,03	<0,01	0,04±0,01	85,45±4,27	1,167±0,003

Tabela 5.60 – Concentrações dos elementos terras raras individuais no licor clorídrico obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹ (mgL⁻¹)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
33,3±0,8	14,9±0,4	9,11±0,23	30,9±0,8	2,60±0,07	0,54±0,01	1,74±0,03	0,13±0,01

Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
0,14±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01	0	0	0	0,49±0,01	0

A análise química e as razões mássicas dos elementos terras raras individuais/ETRs no óxido de cério hidratado são apresentadas respectivamente na Tabela 5.61 e na Tabela 5.62.

Tabela 5.61 – Composição química do óxido de cério hidratado seco obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 molL⁻¹ (% m/m)

ETR ₂ O ₃	ETRs	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
88,3±2,2	72,8±1,8	<0,15	<0,10	<0,07	<0,05	<0,07

SiO ₂	MnO ₂	ThO ₂	U ₃ O ₈	TiO ₂	Sulfato	Água de cristalização
0,02±0,01	0,04±0,01	0	0	<0,04	0,63±0,03	11,0

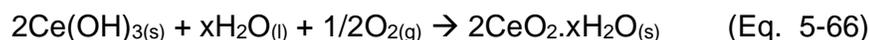
Tabela 5.62 – Proporções em massa das terras raras individuais no óxido de cério hidratado obtido após lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl 2,0 molL⁻¹ (% m/m)

La ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	CeO ₂ / ETR ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁ / ETR ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇ / ETR ₂ O ₃
6,86	73,7	3,58	12,75	1,51	0,38	0,69	0,05

Dy ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Er ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃ / ETR ₂ O ₃
0,19	0,02	0,03	0,003	0,01	0,003	0,26	0,003

O teor de água de cristalização foi de 11,0% m/m, que corresponde a 1,2 moléculas de água na composição do óxido de cério hidratado, podendo ser representado pela fórmula molecular CeO₂.1,2H₂O. A pureza do óxido de cério hidratado é de 86,7% (86,7%=((73,7 x 88,3)/100 + 1,2 x 18)).

A razão mássica Ce/ETRs no licor clorídrico de terras raras foi de apenas 15,9% m/m ((14,9 g/L / 93,8 g/L) x 100), enquanto que essa razão mássica foi maior no óxido de cério hidratado (72,8% m/m). Esses resultados mostram que houve fixação do cério quando os hidróxidos mistos de terras raras foram secos a 160°C por 4 horas. A reação mostrada na Eq. 5-66 mostra a oxidação do Ce³⁺ para Ce⁴⁺, sendo formado óxido de cério IV hidratado, que é pouco solúvel em ácidos minerais (Abrão, 1994).



A Tabela 5.63 apresenta a estimativa da composição do óxido de cério após remoção da água de cristalização por tratamento térmico. Verifica-se que é possível

atingir teores dos ETR_2O_3 de $(99,2\pm 2,5)\%$ mm com a remoção da água de cristalização.

Tabela 5.63 – Estimativa da composição do óxido de cério com eliminação de toda água de cristalização (%m/m)

ETR_2O_3	ETRs	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5
$99,2\pm 2,5$	$81,8\pm 2,0$	<0,17	<0,11	<0,08	<0,06	<0,07
SiO_2	MnO_2	ThO_2	U_3O_8	TiO_2	Sulfato	
$0,020\pm 0,001$	$0,040\pm 0,002$	0	0	<0,05	$0,70\pm 0,04$	

Os resultados do ensaio de lixiviação clorídrica dos hidróxidos mistos de terras raras são apresentados na Tabela 5.64, além dos cálculos das quantidades de cério e dos outros elementos terras raras que foram fixadas no produto (óxido de cério hidratado).

Tabela 5.64 – Resultado do ensaio de lixiviação clorídrica dos hidróxidos mistos de terras raras com solução de HCl $2,0 \text{ molL}^{-1}$

Massa de hidróxidos misto de terras raras (g)	$673,40 \pm 0,67$
Massa de licor clorídrico de terras raras gerado (g)	$1541,19 \pm 1,54$
Densidade do licor clorídrico de terras raras 20°C (g/cm^3)	$1,167 \pm 0,002$
Volume de licor clorídrico de terras raras gerado (ml)	$1320,40 \pm 1,32$
Massa de óxido de cério seco (g)	$380,30 \pm 0,38$
Massa de cério nos hidróxidos misto de terras raras (g)	$214,72 \pm 0,21$
Massa de cério no licor clorídrico de terras raras gerado (g)	$19,64 \pm 0,02$
Massa de cério no óxido de cério (g)	$201,47 \pm 0,20$
% m/m do cério nos hidróxidos mistos de terras raras que foi fixado no óxido de cério hidratado (%m/m)	$93,8 \pm 0,50$

Verifica-se que 93,8% do cério presente na composição dos hidróxidos mistos de terra raras não foram lixiviados pelo ácido clorídrico $2,0 \text{ mol/L}$. Esses resultados confirmam o descrito na literatura sobre a facilidade de oxidação do cério quando os hidróxidos de terras raras são aquecidos a 160°C na presença de ar e tornando-o insolúvel em ácido clorídrico diluído (Gupta e Krishnamurthy, 2005; Lucas et al., 2015).

6 – CONCLUSÕES

A purificação do licor sulfúrico de terras raras foi mais eficiente quando foi realizada em duas etapas consecutivas: primeira com adição de polpa de calcário (10 ± 1)% m/m até pH ($3,50\pm 0,20$), seguida de filtração e remoção do resíduo sólido, e uma segunda etapa, com adição de polpa de cal hidratada (10 ± 1)% m/m ao filtrado até pH ($5,00\pm 0,20$), com nova remoção do resíduo sólido por filtração. Nessa condição, houve menor perda dos ETR_2O_3 , menor geração de resíduo sólido e menor consumo de reagentes, além da remoção completa das impurezas Fe^{3+} , PO_4^{3-} e Th^{4+} e reduções significativas nas concentrações dos íons Al^{3+} , UO_2^{2+} e SO_4^{2-} no licor sulfúrico de terras raras purificado. Esses resultados mostram que foram alcançados os objetivos esperados neste estudo para a etapa de purificação do licor de terras raras e que o procedimento proposto em duas etapas consecutivas é uma contribuição inédita para ciência por se tratar do uso de reagentes, contendo cálcio em suas composições, na remoção ou redução das concentrações das impurezas do licor sulfúrico de terras raras e sem perdas significativas das terras raras por coprecipitação. O licor purificado ainda contém altas concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e SO_4^{2-} e alta razão mássica $\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ (>2 ppm), requerendo o uso de condições adequadas na etapa de precipitação para a obtenção dos concentrados mistos de terras raras (oxalatos e carbonatos) com alta pureza.

Os resultados dos ensaios de precipitação seletiva das terras raras mostraram que foram obtidos oxalatos e carbonatos mistos de terras raras com alta pureza ($>97,8\%$), com dosagens estequiométricas de reagentes e temperatura de precipitação de 60°C . Nessas condições, as eficiências de precipitação das terras raras foram acima de 97%. Os óxidos mistos de terras raras, obtidos pela calcinação em mufla a 1100°C dos oxalatos mistos de terras raras, apresentaram teor dos ETR_2O_3 de 99,3% m/m e sem a presença de urânio em sua composição ($\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3 < 2$ mg/kg), enquanto que os óxidos mistos de terras raras, obtidos a partir da calcinação dos carbonatos mistos de terras raras, apresentaram teor dos ETR_2O_3 de 68,8% m/m e maior presença de urânio em sua composição ($\text{U}/\text{ETR}_2\text{O}_3$ entre 20 e 25 mg/kg). Com base nas referências bibliográficas disponíveis, o presente estudo apresenta resultados inéditos de precipitação seletiva das terras raras a partir um

licor sulfúrico contendo ainda altas concentrações de impurezas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e SO_4^{2-} e alta razão mássica U/ETR₂O₃ (>2 ppm), já que o mercado exige o fornecimento de concentrados mistos de terras com alta pureza para serem usados na obtenção dos compostos dos elementos terras raras individuais nas unidades de extração por solvente (SX) ou resina de troca iônica (IX).

Foi possível fixar termicamente o cério presente na composição dos hidróxidos mistos de terras raras, corroborando com os resultados verificados na literatura. A diferença mais significativa observada nas análises termogravimétricas do oxalato de cério puro, carbonato de cério puro, oxalatos mistos e carbonatos mistos de terras raras, foi a ocorrência de um evento exotérmico entre 400°C e 775°C, quando o precursor foram os oxalatos mistos de terras raras. Devido a esse evento, foi observada a formação de uma estrutura cristalina intermediária entre Ce₂O₃ e CeO₂, identificada por difratometria de raios X como Ce₄O₇, cujo cério foi completamente lixiviado com solução de HCl 37% m/m (razão sólido líquido de 1:3, temperatura de 90°C e agitação por 2 horas). Por outro lado, os resultados das análises químicas e as difratometria de raios X, dos produtos das calcinações completas em mufla do oxalato de cério puro e do carbonato de cério puro, mostraram a formação dos óxidos de cério IV (CeO₂), os quais não foram solubilizados com solução de ácido clorídrico 37% m/m, corroborando também com o observado na literatura. A calcinação completa dos carbonatos mistos de terras raras em mufla mostrou a formação do óxido de cério e neodímio, representado por Ce_{0,60}Nd_{0,40}O_{1,80} ou (Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}, x=0,40), cujo cério não foi solubilizado com solução de HCl 37% m/m. A estrutura cristalina Ce_{0,60}Nd_{0,40}O_{1,80} já tinha sido identificada por Horlait et al. (2012), a qual também não se mostrou solúvel em ácido minerais, assim, como observado nesse estudo.

7 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

□ Estudar as interações moleculares entre os La, Pr e Nd na fixação térmica do Ce. Esses elementos terras raras foram escolhidos por representarem as maiores proporções em massa nas composições dos concentrados mistos de terras raras obtidos a partir dos principais minerais (bastnaesita e monazita) usados atualmente na produção industrial. Realizar ensaios com os pares La-Ce, Pr-Ce e Nd-Ce usando as mesmas proporções em massas observadas nas composições dos oxalatos e dos carbonatos mistos de terras raras apresentados nesse estudo. Misturar os respectivos cloretos de La, Ce, Pr ou Nd nas proporções em massa desejadas, precipitar na forma de oxalatos e carbonatos de La-Ce, Pr-Ce ou Nd-Ce, calcinar na temperatura de 1100°C, identificar as fases cristalinas por difratometria de raios X e lixiviar os produtos das calcinações com solução de HCl 37% m/m. É sugerido avaliar o tempo de resfriamento dos respectivos óxidos, após serem retirados da mufla, na fixação térmica do cério;

□ Avaliar o uso dos reagentes Na_2SO_4 e Na_3PO_4 na precipitação completa dos elementos terras raras presentes na composição do licor sulfúrico purificado e as conversões dos produtos das precipitações ($\text{NaETR}(\text{SO}_4)_2$ e ETRPO_4) nos respectivos hidróxidos mistos de terras raras. Como observado nesse estudo e na literatura, o cério é fixado termicamente quando os hidróxidos mistos de terras raras são secos a 160°C. Portanto, a obtenção dos hidróxidos mistos de terras pode significar a remoção do cério após secagem e lixiviação com solução de HCl dos hidróxidos mistos de terras raras seco. Precipitar a maior parte dos elementos terras raras presentes no licor sulfúrico purificado com adição de Na_2SO_4 e o restante com Na_3PO_4 . Avaliar a remoção de urânio do licor clorídrico, obtido após a lixiviação dos hidróxidos mistos de terras raras seco com o uso resina de troca iônica, já esse estudo mostrou ocorre precipitação do urânio devido a adição do Na_3PO_4 (ver Anexo IV).

8 – PUBLICAÇÕES ASSOCIADAS OU ESPERADAS SOBRE O TEMA

8.1 – PUBLICAÇÕES ASSOCIADAS

□ SILVA R.G., MORAIS C. A., TEIXEIRA. L. V., OLIVEIRA. E. D., 2018. Precipitação do sulfato duplo de terras raras e sódio a partir de um licor sulfúrico de terras raras contendo impurezas. Publicado na revista *Tecnologia em Metalurgia e Mineração (TMM)*. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20181470>

Ver APÊNDICE A.

□ SILVA R.G., MORAIS. C. A., TEIXEIRA L. V., OLIVEIRA. E. D., 2018. *Selective removal of impurities from rare earth sulfuric liquor using different reagents*. Publicado na revista *Minerals Engineering*.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.007>.

Ver APÊNDICE C.

□ SILVA R.G., MORAIS. C. A., OLIVEIRA. E. D. 2019. *Selective precipitation of rare earth from non-purified sulfuric liquor using sodium sulfate and disodium hydrogen phosphate*. Publicado na revista *Minerals Engineering*.

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.028>

Ver APÊNDICE D.

□ SILVA R.G., MORAIS. C. A., TEIXEIRA L. V., OLIVEIRA. E. D., 2019. *Selective precipitation of high-quality rare earth oxalates or carbonates from a purified sulfuric liquor containing soluble impurities*. Publicado na revista *Mining, Metallurgy & Exploration*.

<https://doi.org/10.1007/s42461-019-0090-6>

Ver APÊNDICE E.

SILVA R.G., MORAIS. C. A., TEIXEIRA L. V., OLIVEIRA. E. D. 2019. *Selective cerium removal by thermal treatment of mixed rare earth oxalates and carbonates obtained from non-purified rare earth sulphate liquor*. Publicado na revista *Minerals Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105865>

APÊNDICE G.

8.2 – PUBLICAÇÕES ESPERADAS

□ SILVA R.G., MORAIS. C. A., TEIXEIRA L. V., OLIVEIRA. E. D. *Selective water leaching of sulfated rare earth ore and impurities removal from the rare earth sulfuric liquor*. Enviado para a revista *Mining, Metallurgy & Exploration*.

Ver APÊNDICE B.

□ SILVA R.G., MORAIS. C. A., OLIVEIRA. E. D. *Performance of different neutralization reagents in the selective removal of impurities in rare earth sulphuric liquor*. Em revisão pela revista *Mining, Metallurgy & Exploration*.

Ver APÊNDICE F.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras. Série Tecnologia Mineral. CETEM/CNPQ, 1994.

ABREU, R. D., MORAIS, C. A. Purificação de elementos terras raras mediante precipitação desses como sulfato duplo e separação do cério. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, 2002.

ABREU, R. D., MORAIS C. A. Purificação de elementos terras raras mediante precipitação destes como sulfato duplo e separação do Cério. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Gramado/RS, 2009.

ABREU, R., D., MORAIS C. A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. Mineral Engineering 23, p. 536-540, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.010>

ABREU, R.D., MORAIS, C.A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorous acids and amine reagents. Minerals Engineering, 61, p. 82, 2014.

AKCIL, A., KOLDAS, S. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. Journal of Cleaner Production 14, p. 1139-1145, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>

ALI, M.M., EL-ALFY, M.S., ZAYED, M.A., RABIE, K.A., EL-HAZEK, N., ALV, H.F. Separation of Cerium (III) From Egyptian Monazite By Oxidation To Cerium (IV). In: Proceedings of the Third Arab Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Damascus, p. 9-13, 1996.

AL-THYABAT, S., ZHANG, P. Extraction of rare earth elements from upgraded phosphate flotation tailings. Minerals & Metallurgical Processing Vol. 33, 2016. <http://dx.doi.org/10.19150/mmp.6464>

ARTINI, C., NELLI, I., PANI, M., COSTA, G. A. Thermal decomposition of Ce-Sm and Ce-Lu mixed oxalates: Influence of the Sm and Lu doped ceria structure. Thermochimica Acta 651, p. 100-107, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rca.2017.03.013>

BALBOUL, B. A. A., EL-ROUDI A. M., SAMIR, E., OTHMAN, A. G. Non-isothermal studies of the decomposition course of lanthanum oxalate decahydrate. *Thermochimica Acta* 387, p. 109-114, 2002.

BALINTOVA, M., PETRILAKOVA, A. Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. 14th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES'11. Volume 25, 2011. <http://dx.doi.org/10.3303/CET1125058>

BAUER, D. J., LINDSTROM, R.E. Recovery of Cerium and Lanthanum by ozonation of lanthanide solutions. U.S. Dept. of Int. Library. TN23.U7, n°713 622.06173, 1968.

BELTRANI, D., DEBLONDE, G. J. P., BÉLAIR, S., WEIGEL, V. Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content. *Hydrometallurgy* p. 356-363, 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.015>

BERNI, T.V., PEREIRA, A. C., MENDES, F.D., TUDE, A.L. System and Method for Rare Earth Extraction. Patent US 2013/0336856 A1, 2013.

BINNEMANS, K., JONES, P.T., VAN ACKER, K., BLANPAIN, B., MISHRA, B., Apelian, D. Rare-Earth Economics: The Balance Problem. Published Online, TMS, 2013.

BINNEMANS, K., JONES, P. T., BLANPAIN, B., GERVEN, T. V., YANG, YONGXIANG, WALTON, A., BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51, p. 1-22, 2013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>

BRIL, K.J., In: Eyring, L (ed.), *Progress in the Science and Technology of Rare Earths*, Vol 1, pp. 30-61, Pergamon, Oxford, 1964.

CASTRANTAS H. M., MANGANARO, J. L., RAUTIOLA C. W., CARMICHAEL J. Treatment of cyanides in effluents with Caro's acid. U.S. Patent 5.397.482, 1995.

CULLITY, B. D. 1978. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, Mass.

- CURTIS, N. Rare earths, we can touch them everyday. In: Lynas Presentation at the JP Morgan Australia Corporate Access Days, New York, p. 27-28, 2010.
- DAN Z., JI, C., DEQIAN, L. Separation chemistry and clean technique of cerium (IV): A review. *Journal of Rare Earth*, Vol. 32, nº 8, p. 681, 2014.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60125-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60125-3)
- DEAN J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 13rd ed. McGraw-Hill, 1972.
- DONOHUE, T. Photochemical Oxidation of Cerium from Rare Earth Mixtures in Aqueous Solution. In: *Chemical Physics Letters*, 61(3), p. 601-604, 1979.
- FERNANDO, W. A. M, ILANKOON, I. M. S. K., SYED, T. H., YELLISHETTY, M. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Mineral Engineering* 117 p. 74-90, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004>
- FERREIRA, F. A., GOMES, R. C., NASCIMENTO, M. Uso de agentes oxidantes/precipitantes permanganato d/carbonato e peróxido/ureia para precipitação seletiva do íon Cério. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. São Paulo. V. 11, n. 3, p. 267-273, 2014.
<http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2014.039>
- FRAUNDORT, P., LIN, S. 2004. "Spiral powder overlays", *Microscopy and Microanalysis* 10:S2, 1356-1357.
- GRAS, M., PAPAICONOMOU, N., CHAINET, E., TEDJAR, F., BILLARD, I. Separation of cerium(III) from lanthanum(III), neodymium(III) and praseodymium(III) by oxidation and liquid-liquid extraction using ionic liquids. *Separation and Purification Technology* 178, p. 169-177, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.035>
- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths.0-415-33340-7, 2005.
- HAMMAS-NASRI I., HORCHANI-NAIFER K., FÉRID M., BARCA, D. Rare earth concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *International Journal of Mineral Processing* 149, p. 78-83, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.011>
- HART, K.P., LEVINS, D.M. Management of Wastes from Rare Earth Minerals. Ho, E, Wilkins, D, and Soldenhoff, K. "Recovery of Cerium from Chlorine Solution by

- Oxidation with Sodium Hypochlorite". In: Hydrometallurgy 2014 – Proceedings of the 7th International Symposium, CIM, 1988.
- HO E., WILKINS D., SOLDENHOFF K. Recovery of cerium from chlorine solution by oxidation with sodium hypochlorite. In: Proceedings of the 7th international symposium on hydrometallurgy 2014.
- HONAKER, R. Q., ZHANG W., YANG, X., REZAEI, M. Conception of an integrated flowsheet for rare earth elements recovery from coal coarse refuse. Mineral Engineering 122 p. 233-240, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.005>
- HORLAIT, D., CLAVIER, N., SZENKNECT, S., DACHEUX, N., DUBOIS, V. Dissolution of Cerium (IV) – Lanthanide(III) oxides: comparative effect of chemical composition, temperature and acidity. Inorganic Chemistry 51, p. 3868-3878, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/ic300071c>
- HUANG, X.W., LI, H.W., LONG, Z.Q., LIU, Y., ZHAO, N., ZHANG, G.C. A process of smelting monazite rare earth ore rich in Fe, International Patent WO 2009/021389 A1, 2009.
- HUANG, Y., DOU, Z., ZHANG, T., LIU, J. Leaching kinetics of rare earth elements and fluorine from mixed rare earth concentrate after roasting with calcium hydroxide and sodium hydroxide. Hydrometallurgy 173 p. 15-21, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.07.004>
- INORGANIC SYNTHESSES. Volume II. Editor W. Conard Fernelius. McGraw-Hill Book Company, 1946.
- JANÚBIA, C. B. S., MORAIS, C. A. Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction. Mineral Engineering 23, p. 498-503, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.003>
- JORDENS, A., CHENG Y. P., WATERS K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. Mineral Engineering 41, p. 97-114, 2013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>
- KANAZAWA, Y., KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. J. Alloy, Compd. 408-412, p. 1339-1343, 2005.

- KHAWASSEK, Y.M., ELIWA, A. A., GAWAD, E. A., ABDO, S. M. Recovery of rare earth elements from El-Sela effluent solutions. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 8 p. 583-589, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2015.07.002>
- KUMARI, A., PANDA, R., JHA, M. K., KUMAR, J. R., LEE, J, Y. Process development to recover rare earth from monazite mineral: A review. *Mineral Engineering* 79, p. 102-115, 2015a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.05.003>
- KUMARI A., PANDA, R., JHA M. K., LEE, J. Y. Thermal treatment for the Separation of phosphate and recovery of rare Earth metals (REMs) from Korean monazite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, p. 696-703, 2015b. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.039>.
- LADEIRA, A. C. Q., GONÇALVES, J. S., MORAIS, C. A. Treatment of effluents from uranium oxide production. *Environmental Technology*. Vol. 32. Nos. 1-2, p. 127-131, 2011. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2010.488702>
- LADEIRA, A. C. Q., MORAIS, C. A. Effect of ammonium, carbonate and fluoride concentration on the uranium recovery by resins. *Radiochim. Acta* 93, p. 207-209, 2005.
- LI, K., CHEN, J., ZOU, D. Extraction and Recovery of Cerium from Rare Earth Ore by Solvent Extraction. *IntechOpen Chapter 2*, p. 6-21, 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79225>
- LIDE, D. R. Properties of the elements and inorganic compounds. *Handb. Chem. Phys.*, 85th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 1-158, 2004.
- LUAN, H.H., HAO, D.A., MIODUSKI, T. Separation of Cerium from Other Lanthanides by Leaching with Nitric Acid Rare Earth (III) Hydroxide-Cerium(IV) Oxide Mixtures. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 132, p. 105-113, 1988.
- LUCAS, J., LUCAS, P., MERCIER, T. L., ROLLAT, A., DAVENPORT, W. *Rare Earths Science, Technology, Production and Use*. ELSEVIER, 2015.
- MARTINS, T.S., ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova* 28, p. 111-117, 2005.

- McNEICE, J., GHAREMAN, A. The kinetics of Cerium (III) oxidation with different oxidants. Canadian Institute of Mining. Metallurgy and Petroleum. ISBN: 978-1-926872-36-0, 2018. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-72350-1_2
- MITCHELL, K. G., WILDERMAN, T. R. Solubility of Fe (III) and Al (III) in AMD by modelling and experiment. 13th Annual Meeting of American Society for Surface Mining and Reclamation. P. 681-689, 1996.
- MORAIS, C. A., BENEDETTO, J. S., BARROS, L. A. F. Tratamento hidrometalúrgico do minério de terras raras de Catalão – GO. VI SHMMT XVIII ENTMME, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
- MORAIS, C. A., BENEDETTO J., CIMINELLI V. Recovery of cerium by oxidation/hydrolysis with $\text{KMnO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$. In Proceedings of the fifth conference in Honor of Professor Ian Ritchie - Volume 2: electrometallurgy and environmental hydrometallurgy, 2003.
- MORAIS, C.A., ABREU R. D. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. Mineral Engineering 23, p. 536-540, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.010>
- MORAIS, C.A., AMARAL, J. C. B. Separation of thorium, uranium and rare earth elements from sulphuric liquor. ALTA Uranium-REE Proceedings, 2017.
- MORAIS, C. A., CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. Hydrometallurgy 73 (3-4), p. 237-244, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.008>
- NECHAEV, A.V., SIBILEV, A.S., SMIRNOV, A.V. A rational approach to processing cerium-containing raw materials. In: Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 5 (5), 863–866, 2016.
- ONAL, M. A. R., BORRA, C. R., GUI, M., BLANPAIN, B. Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting and Water Leaching. J. Sustain Metal, p. 199-25, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-015-0021-9>
- PANDA, R., JHA, M. K., HAIT, J., KUMAR, G., SINGH, R. J., YOO, K. Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare Earth metals (REMs). Hydrometallurgy. 165, p. 106-110, 2016.

- PANDA, R., KUMARI, A., JHA M. K., HAIT, J. KUMAR, V., KUMAR, J. R., LEE, J. Y. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, p. 2035-2042, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.028>
- PARHER, J.G., BAROCH, C.T. *The Rare Earth Elements, Yttrium and Thorium – A Materials Survey In: Bureau of Mines Information Circular 8476, Department of the Interior, Washington, 2013.*
- RILEY, E., DUTRIZAC, J. E. The behaviour of the rare earth during the precipitation of ferrihydrite from sulphate media. *Hydrometallurgy* 171, p. 69-58, 201.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.004>
- RU'AN, C., JINGMING, PEIJIONG, H., YONGJUN, Z. Recovering REE from leaching liquor of rare earth ore by extraction. *Transactions of Nssoc*, vol. 5, nº4, 1995.
- SADRI, F., RASHCHI, F., AMINI, A. Hydrometalurgical digestion and leaching of Iranian monazite concentrate containing rare earth elements Th, Ce, La and Nd. *International Journal of Mineral Processing* 159, p. 7-15, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.12.003>
- SAUEIA, C. H. R., MAZZILLI, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* 89, p. 229-239, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.05.009>
- SHILOV, V. P., GOGOLEV, A. V., FEDOSEEV, A. M., PERMINOV, V. P. Mechanism of cerium(III) oxidation with ozone in sulfuric acid solutions. *ISSN 1066-3622, Radiochemistry, Vol. 56, No. 4, p. 400–403, 2014.*
<http://dx.doi.org/10.1134/S1066362214040079>
- SILVA R.G., MORAIS C. A., TEIXEIRA L. V., OLIVEIRA. E. D. Precipitação do sulfato duplo de terras raras e sódio a partir de um licor sulfúrico de terras raras contendo impurezas. *XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, Belém-PA, 2017.*
- SILVA R.G., MORAIS C. A., TEIXEIRA L. V., OLIVEIRA. E. D. Precipitação do sulfato duplo de terras raras e sódio a partir de um licor sulfúrico de terras raras contendo

- impurezas. Tecnologia em Metalurgia e Mineração (TMM), 2018a. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20181470>
- SILVA R.G., MORAIS C. A., OLIVEIRA. E. D. Selective precipitation of rare earth from non-purified and purified sulfate liquors using sodium sulfate and disodium hydrogen phosphate. Minerals Engineering 134 p. 402-416, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.028>
- SOE, N. N., SHWE, L. T., LWIN, K. T. Study on extraction of lanthanum oxide from monazite concentrate. Word Academy of Science., Engineering and Technology 46, 2008.
- TASSINARI, M. M. M. E. Caracterização tecnológica do depósito de terras raras de Catalão I, GO. Área: Córrego do Garimpo e Lagoa Seca. Tese Doutorado em Engenharia Mineral - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.
- TEIXEIRA, L. A. V., SILVA, R. G. System and Process for Selective Rare Earth Extraction with Sulphur Recovery. Patent US 2015/0329940 A1, 2015.
- TEIXEIRA, L. A. V., SILVA, R. G., MAJUSTE D., CIMINELLI, V. S. T. Aplicação de pirólise seletiva para minérios ferruginosos contendo terras raras. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2017.
- TEIXEIRA, L. A. V., SILVA, R. G., AVELAR, A., MAJUSTE D., CIMINELLI, V. S. T. Selective extraction of rare earth elements from monazite ores with iron content. Mining, Metallurgy & Exploration 36 p. 235-244, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42461-018-0035-5>
- TESTA, F. G., AVELAR, A. N., SILVA, R. G., SOUZA, C. C. Caracterização mineralógica e alternativa para beneficiamento de litotipos mineralizados em terras raras do Complexo Alcalino de Catalão. Tecnologia Metalurgia, Materiais e Mineração, 2016. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1064>
- TUNSU C., PETRANIKONA M., EKBERG C., RETEGAN T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions. Separation and Purification Technology 161, p. 172-186, 2016.
- UBALDINI, A., ARTINI, C., COSTA, G. A., Carnasciali, M. M., Masini, R. 2008. Synthesis and thermal decomposition of mixed Gd-Nd oxalates. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 91, p. 797-803.

- VERBAAN, N., BRADLEY, K., BROWN, J., MACKIE, S. A review of hydrometallurgical flowsheets considered in current REE projects. Symposium on critical and strategic materials. British Columbia Geological Survey Paper, 2015.
- WANG, L., HUANG X., YU, Y., ZHAO, L. Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China. *Journal of Cleaner Production* 165, p. 231-243, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pclepro.2017.07.107>
- WILDEMAN, T., DINKEL, J. W., SMITH, R. M., McCALLISTER, M. L. Field assessment of Fe (III), Al and dissolved O₂ for passive treatment options. 4th International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver. p. 1659-1672, 1997.
- YANG, S. S., SHEN. J., Li, Z. Q., CAO, Y. X. New combined process of niobium enrichment from No.2 ore body of Baotou niobium-bearing iron ore. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* 17 (3). 218-223. In Chinese, 1995.
- YU, P., HAYES, S.A., O'KEEFE, T.J., O'KEEFE, M.J., STOFFER, J.O. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems: II. The Formula Systems. Equilibrium Considerations and Pourbaix Diagram Calculations. *Electrochem. Soc.* 2006 153(1), C74-C7, 2006.
- YUN, C. Y., LEE, C., LEE G., JO, S., SUNG, S. W. Modeling and simulation of multicomponent solvent extraction processes to purify rare earth metals. *Hydrometallurgy* 159 p. 40-45, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.001>.
- YUN, X., LIANSHENG, X., JIYING, T., ZHAOYANG, L., LI, Z. Recovery of rare earths from acid solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction. *Journal of Rare Earth*, Vol 33, N^o 12, p. 1348, 2015. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60568-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60568-8)
- ZANONATO, P.L., BERNARDO, P.D., ZHANG Z., GONG Y., TIAN G., GIBSON, J.K., RAO L. Hydrolysis of thorium (IV) at variable temperatures. *Journal Dalton Transactions*. Issue 32, 2016.
- ZEPF, V. An Overview of the Usefulness and Strategic Value of Rare Earth Metals. In: *Rare Earths Industry – Technological and Environmental Applications*, Elsevier, Waltham, Maryland, 2016.

- ZHANG, B., LIU, C., LI, C., JIANG, M. A novel approach for recovery of rare earth and niobium from Bayan Obo tailings. *Mineral Engineering* 65, p. 17-23, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.011>
- ZHU, Z., PRANOLO, Y. CHENG, C. Y. Separation of uranium and thorium from rare Earth production – A review. *Minerals Engineering* 77, p. 185-196, 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.012>
- ZOU, D., CHEN, J., YU, L., DEQIAN, L. Wet Air Oxidation Kinetics of Cerium (III) of Rare Earth Hydroxides. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, p. 13790-13796, 2014.

10 – APÊNDICE

APÊNDICE A – Precipitação do sulfato duplo de terras raras e sódio a partir de um licor sulfúrico de terras raras contendo impurezas. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20181470>

APÊNDICE B – *Selective water leaching of sulfated rare earth ore and impurities removal from a rare earth sulfuric liquor.* Enviado para a revista Mining, Metallurgy & Exploration.

APÊNDICE C – *Selective removal of impurities from rare earth sulphuric liquor using different reagents.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.007>

APÊNDICE D – *Selective precipitation of rare earth from non-purified and purified sulfuric liquors using sodium sulfate and disodium hydrogen phosphate.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.028>

APÊNDICE E – Selective precipitation of high-quality rare earth oxalates or carbonates from a purified sulfuric liquor containing soluble impurities. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-0090-6>

APÊNDICE F - *Performance of different neutralization reagents in the selective removal of impurities in rare earth sulfuric liquor.* Enviado para a revista Mining, Metallurgy & Exploration.

APÊNDICE G – *Selective cerium removal by thermal treatment of mixed rare earth oxalates and carbonates obtained from non-purified rare earth sulphate liquor.* <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105865>