



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA



**OS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES
FOSFATADOS DO COMPLEXO CARBONATÍTICO CATALÃO I - GO:
POTENCIALIDADES DE RECUPERAÇÃO**

ISTHAR SOFIA FRANZOI

Catalão-GO
2019

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

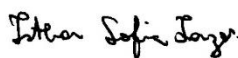
Nome completo do autor: Isthar Sofia Franzoi

Título do trabalho: Os elementos terras raras na indústria de fertilizantes fosfatados do complexo carbonatítico Catalão I - GO: potencialidades de recuperação.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ **SIM** ☐ **NÃO**

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



Assinatura da autora

Ciente e de acordo:



Assinatura do orientador

Data: 05 / 08 / 2019

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS DO COMPLEXO CARBONATÍTICO CATALÃO I - GO: POTENCIALIDADES DE RECUPERAÇÃO

Isthar Sofia Franzoi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, para a obtenção do título de mestra em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Nilson Zamunér Filho

Catalão-GO
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Franzoi, Isthara Sofia

Os elementos terras raras na indústria de fertilizantes fosfatados do complexo carbonatítico Catalão I - GO: potencialidades de recuperação [manuscrito] / Isthara Sofia Franzoi. - 2019.

CXVI, 116 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo; co-orientador Dr. Antonio Nilson Zamunér Filho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2019.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui abreviaturas, lista de figuras.

1. elementos de terras raras. 2. meio ambiente. 3. lixiviação ácida. 4. caracterização tecnológica. 5. extração por solventes. I. Romualdo, Lincoln Lucílio, orient. II. Título.

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidato(a): **Isthar Sofia Franzoi**

Aos 05/07/2019 às 09:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“OS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS – POTENCIALIDADES DE RECUPERAÇÃO”** apresentada pelo candidato(a): **Isthar Sofia Franzoi**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:

Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo
Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

Função
Presidente
Titular
Titular

Instituição
UFG - Catalão
UFG - Catalão
UNB - Brasília

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

A candidata apresentou desempenho satisfatório, atendendo todos esclarecimentos dos examinadores.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
Assistente em Administração

() Não houve alteração no título.

(X) Houve. O novo título passa a ser:

Os elementos Terras raras na indústria de fertilizantes fosfatados do complexo carbonático Catalão I-60: Potencialidades de Recuperação

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais Maria e Vanderli, por todo amor e carinho.

Aos meus orientadores Lincoln e Antonio, por todo apoio, confiança, paciência e ensinamentos.

Aos professores Henrique e Cordeiro, pelo suporte e contribuição ao trabalho.

Às equipes de colaboradores da CMOC, SGS Geosol e CRTI, por todo aporte instrumental e técnico para as análises químicas.

Aos colegas de mestrado, por compartilharem todo conhecimento e alegrias durante esta pequena jornada.

À UFG Regional Catalão, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química e a todos os docentes ligados ao programa que de alguma forma contribuíram para minha formação.

À Capes e CMOC pelo apoio financeiro.

“É tudo muito pequeno — coisas microscópicas ou menores ainda, partículas elementares — ou muito grande, como astros e estrelas. São mundos completamente invisíveis para nós, mas que são revelados pela ciência. “

Marcelo Gleiser

RESUMO

As rochas fosfáticas são a maior fonte de fósforo na agricultura e devido à origem geológica de algumas delas, são conhecidas por possuir Elementos Terras Raras (ETR). Os objetivos deste estudo foram: quantificar os ETR na cadeia produtiva local de fertilizantes fosfatados; selecionar alvos que permitam a recuperação dos ETR; realizar a caracterização físico-química das amostras selecionadas e testar métodos de recuperação de terras raras. A amostragem foi realizada nas unidades industriais de Ouvidor e Catalão. No total, 19 amostras foram coletadas em várias etapas de processamento e os resultados quantitativos apontaram a presença de ETR tanto na matéria-prima quanto no produto final, assim como em todos os outros pontos. O metal mais abundante foi o cério (2.149,3 - 9.964,0 mg L⁻¹), seguido pelo lantânio, neodímio e praseodímio. A distribuição granulométrica comprovou a relação entre a pré-concentração de ETR no processo produtivo e a porcentagem de finos na amostra. Quatro amostras foram selecionadas para uma caracterização físico-química. Testes de lixiviação e extração por solventes foram realizados em um rejeito e em um concentrado. Os testes de lixiviação no rejeito atingiram extrações de ETR leves da ordem de 79% em meio cloreto e 69% em meio sulfato. Posteriormente na extração por solvente utilizando o tributil fosfato (TBP), o ferro foi removido com sucesso do licor em meio cloreto, enquanto no meio sulfato não houve separação significativa. Na amostra de concentrado, a lixiviação foi realizada de acordo com o modelo de produção de ácido fosfórico, para isso, foram consideradas duas rotas, a clorídrica e a sulfúrica. No que diz respeito à solubilização de P₂O₅, ambas alcançaram com sucesso cerca de 90%. A rota sulfúrica mostrou a vantagem de um licor ácido com baixa concentração de cálcio pela precipitação do fosfogesso, embora ocorra a partição dos ETR entre fosfogesso e solução ácida o que depois dificulta a recuperação das terras raras. A desvantagem mostrada pela rota clorídrica foram os altos níveis de cálcio na solução ácida, no entanto, todos os ETR solubilizados permaneceram na solução, o que facilita as etapas de separação posteriores. As extrações de fósforo com TBP no ambiente cloreto (36-38%) foram superiores às obtidas no ambiente sulfato (8-9%). Este trabalho apresenta opções de recuperação de elementos de alto valor econômico e utilização tecnológica, de modo a oportunizar avanços na sustentabilidade dos processos da indústria de fertilizantes fosfatados.

Palavras-chave: elementos de terras raras; meio ambiente; lixiviação ácida; caracterização tecnológica; extração por solventes.

ABSTRACT

Phosphatic rocks are the greatest phosphorus source in agriculture. Due to the geologic origin of some of them, they are known for having Rare Earth Elements (REE). The goals of this study were: to quantify the REE in the local phosphate fertilizers production chain; to select targets that enables the REE recovery; to perform the physicochemical characterization of chosen samples and to try out rare earth recovery approaches. Sampling was carried out in the industrial facilities from Ouvidor and Catalão. In total, 19 samples were collected in several processing stages and the numerical results pointed out the presence of REE both in the raw material and in the end product, even as all points. The most plentiful metal was Cerium (2.149,3 – 9.964,0 mg L⁻¹), followed by Lanthanum, Neodymium and Praseodymium. The granulometric distribution proved the relation between the REE preconcentration in the productive process and fines percentage in the sample. Four samples were selected for a physicochemical characterization. Tests of leaching and solvent extraction were held in a tailing and in a concentrate. The tailings leaching tests have reached light REE extractions in the order of 79% in chloride environment and 69% in sulphuric environment. Afterwards in the extraction by solvent using tributyl phosphate (TBP), iron has been successfully removed from liquor in chloride environment while in sulphuric environment there was not significant separation. In the concentrate sample, the leaching was carried out according to the production model of phosphoric acid, therefore, two routes were considered, the hydrochloric and sulphuric one. When it comes to P₂O₅ solubilization both have been successful reaching about 90%. The sulphuric route has showed the advantage of an acid liquor with a low calcium concentration by the phosphogypsum precipitation. Although it occurred the partitioning of the REE between phosphogypsum and acid solution that after makes the rare earths recovery more difficult. The shown disadvantage by the hydrochloric acid route was the high calcium levels in the acid solution. However, all the solubilized REE have stayed in the solution, which facilitates the subsequent separation steps. Phosphorus extractions with TBP in chloride environment (36-38%) were higher than those achieved in the sulphate environment (8-9%). This job shows options of recovery of high economic and technological use elements, in order to provide advances in the sustainability of the phosphate fertilizer industry processes.

Keywords: rare earth elements; environment; acid leaching; technological characterization; solvent extraction.

LISTA DE ABREVIATURAS

BSE	Elétrons retroespalhados
CRTI	Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
D2EHPA	Di-2-etilhexil ácido fosfórico
DAP	Di-amônio fosfato (<i>diammonium phosphate</i>)
DBP	di-butil fosfato
DCP	Fosfato di-cálcico (<i>dicalcium phosphate</i>)
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
EDXRF	Fluorescência de raios X por energia dispersiva
EPMA	<i>Electron Probe Micro-Analyzer</i>
ETR	Elementos terras raras
ETRL	Elementos terras raras leves
ETRP	Elementos terras raras pesados
FRX	Fluorescência de raios X
HDEHP	Di-etilhexil fosfato
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado
INB	Indústrias Nucleares Brasileiras
LAPAM	Laboratório de Pesquisas Ambientais
MAP	Mono-amônio fosfato (<i>monoammonium phosphate</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIBK	Iso-butil-metilcetona
MME	Ministério de Minas e Energia
NAA	Análise de ativação neutrônica
PC 88 ^a	2-etilhexil ácido fosfônico mono 2-etilhexil éster
REE	<i>Rare earth elements</i>
TBP	Tributil fosfato
TSP	Superfosfato triplo (<i>triple superphosphate</i>)
TOPO	Óxido tri-n-octilfosfínico
WDS	Espectroscopia por dispersão de comprimento de ondas
WDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão e comprimento de onda
WPA	<i>Wet Process Phosphoric Acid</i>

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Base de dados do Scopus, considerando palavras-chave relevantes a este trabalho. Número de trabalhos identificados (a) países de origem das publicações (b) e principais meios de publicação (c).....	17
FIGURA 2. Tabela periódica de elementos (IUPAC) com destaque aos ETR.....	19
FIGURA 3. Propriedades dos lantanídeos.....	21
FIGURA 4. Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior.	21
FIGURA 5. Mapa de localização de depósitos e ocorrências de elementos terras raras no Brasil.	23
FIGURA 6. Localização dos Complexos Alcalinos Carbonatítico Catalão I e II.....	24
FIGURA 7. Modelo do perfil de intemperismo do Complexo Alcalino Carbonatítico Catalão I.....	25
FIGURA 8. Fluxo simplificado dos processos da indústria de terras raras.	30
FIGURA 9. Diagrama esquemático de uma partícula de minério mista e as interações com uma solução ácida.	32
FIGURA 10. Estruturas típicas dos principais grupos de extratores de metais.	33
FIGURA 11. Interações em um processo típico de extração por solventes por solvatação.	35
FIGURA 12. Técnicas instrumentais e seu impacto na determinação de ETR.....	38
FIGURA 13. Amostragem do Complexo Mineralógico.....	40
FIGURA 14. Amostragem na usina de processamento.	41
FIGURA 15. (a) Pilha cônica de quarteamento de bancada. (b) Pilhas quarteadas.	42
FIGURA 16. Material para confecção de lâminas delgadas. (a) Amostra in natura. (b) Lâmina delgada de seção polida.....	44
FIGURA 17. Esquema dos ensaios de lixiviação.	47
FIGURA 18. (a) Desenho esquemático dos ensaios de extração por solventes. (b) sistema de separação.....	49
FIGURA 19. Fluxograma do processo estudado e respectivo teor de ETR.....	52
FIGURA 20. Distribuição granulométrica das partículas.....	54
FIGURA 21. Micrografia MEV/EDS, sinal de BSE, ponto [1] (Produto da moagem primária).....	57
FIGURA 22. Fotografia dos grãos minerais da amostra [15] tirada em microscópio petrográfico. (a) Sob luz natural. (b) Com analisadores cruzados.....	59
FIGURA 23. Micrografia MEV/EDS, sinal de BSE, ponto [15] (Concentrado convencional).....	59
FIGURA 24. Micrografia EPMA, sinal de BSE, locais por WDS, ponto [15] (Concentrado convencional).....	61
FIGURA 25. Coloração dos licores do conjunto de ensaios de lixiviação clorídrica do rejeito.	66
FIGURA 26. Gráfico de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura. ...	67
FIGURA 27. Superfície de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura.	68
FIGURA 28. Avaliação do efeito da temperatura na extração dos ensaios clorídricos.	69
FIGURA 29. Coloração dos licores do conjunto de ensaios sulfúricos do rejeito.....	71
FIGURA 30. Gráfico de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura. ...	71
FIGURA 31. Superfície de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura.	72
FIGURA 32. Avaliação do efeito da temperatura na extração dos ensaios de lixiviação sulfúricos.	73
FIGURA 33. Avaliação do efeito da concentração na extração em ensaios de lixiviação sulfúricos à 85°C.....	74
FIGURA 34. Resíduos das lixiviações.	76
FIGURA 35. Licores ácidos dos ensaios de bancada.	78
FIGURA 36. Espectros de EDXRF das alíquotas líquidas orgânicas dos ensaios Extração 01.	80
FIGURA 37. Espectros de EDXRF das alíquotas líquidas dos ensaios Extração 01.....	81
FIGURA 38. Extratos da Extração 01. À esquerda, terceira fase. Centro, fase orgânica. À direita, fase aquosa.	81
FIGURA 39. Extratos da Re-extração 01. À esquerda, fase orgânica. À direita, fase aquosa.....	82
FIGURA 40. Espectros de EDXRF das alíquotas orgânicas dos ensaios Extração 02, com zoom nos picos.	83
FIGURA 41. Espectros de EDXRF das alíquotas Aquosas dos ensaios Extração 02, com zoom nos picos.	84
FIGURA 42. Resultados de extração por solventes nos licores ácidos.	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Relevância do tema frente a comunidade científica mundial	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	A química das terras raras.....	19
3.2	O depósito mineral Catalão I	23
3.3	O processo de extração e beneficiamento do minério de fosfato.....	26
3.4	O processo de fabricação dos fertilizantes.....	27
3.5	Tecnologias de recuperação dos elementos terras raras	29
3.5.1	Princípios da lixiviação	31
3.5.2	Princípios da extração por solventes	33
3.6	Quantificação dos ETR.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Amostragem exploratória e seleção de alvos.....	39
4.1.1	Amostragem	39
4.1.2	Preparação física das amostras	42
4.1.3	Distribuição granulométrica	42
4.1.4	Quantificação dos elementos terras raras por ICP-MS.....	43
4.2	Caracterização físico-química.....	43
4.2.1	Microscopia ótica	43
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	44
4.2.3	Microsonda eletrônica.....	44
4.2.1	Fluorescência de raios X.....	46
4.3	Lixiviação	46
4.3.1	Rejeito de classificação	46
4.3.2	Concentrado fosfático.....	47
4.4	Extração por solventes	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	Amostragem exploratória e seleção de alvos.....	50
5.1.1	Distribuição granulométrica	54
5.1.2	Seleção de alvos.....	55
5.2	Caracterização físico-química.....	56

5.2.1	Produto da moagem primária	56
5.2.2	Concentrado convencional	58
5.2.3	Rejeito de classificação 1	63
5.2.4	Rejeito de classificação 2	64
5.3	LIXIVIAÇÃO	65
5.3.1	Ensaio com ácido clorídrico no rejeito	65
5.3.2	Ensaio com ácido sulfúrico no rejeito	70
5.3.3	Ensaio no concentrado convencional	75
5.4	EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	79
5.4.1	Licor de lixiviação clorídrica do rejeito	79
5.4.2	Licor da lixiviação sulfúrica do rejeito	82
5.4.3	Licores ácidos da lixiviação do concentrado convencional	85
6	CONCLUSÕES	87
7	CONTINUIDADE DA PESQUISA	89
8	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, mais e mais pessoas passaram a conhecer um grupo especial de metais: os elementos de terras raras (ETR). Muitas nunca ouviram falar ou apenas os conhecem como "fileira inferior de elementos sob o corpo principal da Tabela Periódica". De fato, esses metais com grande número de aplicações e relacionados a questões ambientais e econômicas eram desconhecidos por grande parte da população até 2006, data que marca a revelação ao mundo do monopólio chinês na produção de ETR.

Em escala global a demanda por terras raras é crescente, pois possuem propriedades magnéticas, espectroscópicas e catalíticas únicas, por isso são matérias-primas críticas na produção de bens tecnológicos (WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). Por exemplo, na fabricação de *smatphones*, ímãs permanentes, lâmpadas fluorescentes, turbinas, discos rígidos de armazenamento de dados, monitores, dentre outros (VONCKEN, 2016).

De acordo com relatório do Serviço Geológico Norte Americano (USGS, 2018), em janeiro de 2018, as reservas globais de metais de terras raras estimadas contabilizavam 120 milhões de toneladas, das quais a China possui 37%. Brasil e Vietnã ocupam conjuntamente a segunda posição com 22 milhões de toneladas cada, seguidos pela Rússia em terceiro lugar com 18 milhões.

Ainda, segundo o mesmo relatório, a produção de terras raras no mundo se concentra em uma pequena quantidade de países e que a China é, sem dúvidas, o maior fornecedor mundial, com uma produção de 105 milhões de toneladas em 2017. Além disso, os dados do USGS sugerem que não há escassez de depósitos de terras raras fora da China, portanto, o domínio do país no mercado não vem de qualquer exclusividade física e sim de sua capacidade em produzir e exportar essas *commodities* a preços baixos, devido a sua indústria desenvolvida, custos de mão-de-obra inferiores e regulamentação ambiental menos rigorosa comparada a outros países.

Nesta perspectiva, o desafio representado pelas cotas de exportação de terras raras da China elevou a oferta das *commodities* e os preços dos ETR a um patamar crítico, forçando empresas e governos a examinar outras opções para aliviar a tensão na oferta. Incentivados a investir em projetos de mineração de terras raras, diversos projetos com a filosofia de Mineração Eficiente dos Recursos (*Resource Efficient Mining*) começaram a ser implementados em todo o mundo, mesmo que investimentos significativos ainda sejam necessários para torná-los disponíveis (LO, 2015).

Outro desafio consiste na redução dos impactos ambientais, dado que o processo de exploração mineral e a produção de ETR estão diretamente associados a degradação ambiental. Atualmente, para desenvolver processos viáveis e ecologicamente corretos, recursos secundários e subprodutos têm sido investigados como fonte para a recuperação de metais e óxidos de ETR.

Empreendimentos mineiros que haviam sido paralisados tiveram suas operações reativadas, como por exemplo, Mount Weld na Austrália e Mountain Pass nos EUA (FARIA, 2013). Na Europa, diferentes parceiros industriais e acadêmicos receberam financiamento da Comissão Europeia para desenvolver o projeto “*REEcover*”, fundamentado na recuperação de ETR de lixo eletrônico e dos rejeitos apatíticos do minério de ferro (SUN et al., 2015). Nos EUA, um consórcio entre a empresa Ucore Rare Metals® e o Departamento de Energia dos EUA recebeu uma doação de US\$1 milhão do governo para produzir óxidos de elementos de terras raras a partir de rejeitos de carvão (KUMAR, 2017). Outra centena de projetos e empreendimentos poderiam ser citados, dado o destaque estratégico conferido as terras raras.

Semelhantemente, o mercado brasileiro de terras raras é afetado pelas condições do mercado mundial. No entanto, outros fatores específicos o influenciam, dentre eles, a característica da legislação mineral nacional vigente e a pouca comunicação entre os setores privado e público.

O Brasil, que em tempos passados foi o maior fornecedor mundial de ETR, com as empresas ORQUIMA S.A., que dominavam o processo de extração, separação e obtenção de óxidos de elevada pureza, teve o mesmo destino que grandes países produtores: o fechamento de indústrias, que levou não somente à perda de empregos e de bens de produção, mas também ao desaparecimento de conhecimentos envolvidos nas técnicas de exploração e processamento. Áreas como química, geologia e engenharias de minas e produção ficaram deficitárias. Sem tais competências humanas não há tecnologia ou inovação, de modo que longos períodos são necessários para a recuperação desses recursos envolvendo, invariavelmente, um elevado custo coletivo (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Como resposta a esta situação no país, em 2013, houve soma de esforços entre instituições como o Ministério de Minas e Energia (MME), o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), as Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) e Universidades, a qual resultou na inclusão das terras raras no Plano Nacional de Mineração 2030, como prioridade nacional para as próximas duas décadas (FARIA, 2013).

Hoje, as únicas mobilizações de impacto no setor empresarial para a exploração de ETR no Brasil são da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e MbAC, ambas em Araxá-MG e Mineração Serra Verde em Minaçu-GO (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

No entanto, de acordo com Lápido-Loureiro (2013), outros recursos de ETR no Brasil são potenciais fontes para exploração por possuírem reservas de grande volume e alto teor de terras raras, podendo ser citados os minérios de Catalão-GO e São Gonçalo do Sapucaí-MG, o concentrado de xenotímio de Pitinga-AM e o depósito do Morro do Ferro em Poços de Caldas-MG.

A base para a avaliação do potencial brasileiro se dá também pela pluralidade de suas ocorrências, pela multiplicidade dos seus ambientes geológicos e pela dispersão geográfica dos depósitos. Os depósitos de Catalão I e II são exemplos dessa pluralidade, pois em uma única localidade os elementos terras raras são encontrados, nos Complexos Alcalino-Carbonatíticos, nas Escórias de Fe-Nb, nos Carbonatitos magnésíferos, nos solos lateríticos e regolitos formados sobre carbonatitos, na rocha fosfática e produtos industriais (minério, concentrado, ácido fosfórico, fertilizantes e fosfogesso) (LOUREIRO; SANTOS, 2013).

Outro ponto a ser considerado é a complexidade para a obtenção dos ETR, seja via óxido ou elemento puro. Uma vez que seu processamento químico-industrial exige técnica específica e elaborada de refino.

É nesse cenário de oportunidades que se constrói o presente trabalho, visando construir conhecimento acerca dos bens minerais de ETR no sudeste goiano e oferecer suporte ao esclarecimento do papel dos produtos da indústria de fertilizantes fosfatados da região como transportadores de ETR e fontes de recuperação de terras raras, dentro da filosofia do máximo aproveitamento e não desperdício dos recursos naturais com o mínimo de consequências ambientais, preceitos do desenvolvimento sustentável.

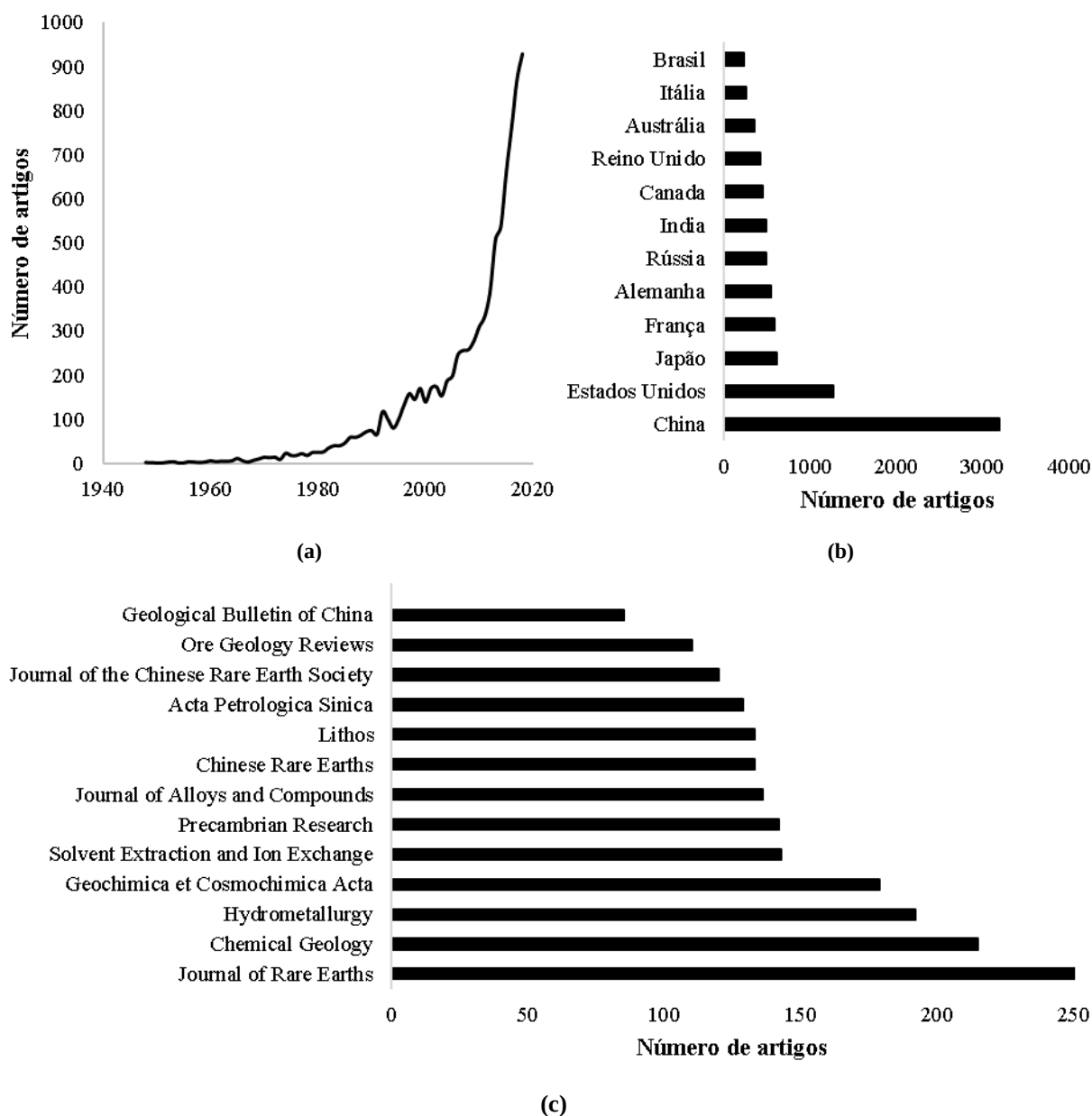
1.1 Relevância do tema frente a comunidade científica mundial

A busca por referências bibliográficas na base de dados *Scopus* permite verificar, de forma quantitativa, a produção e disseminação do conhecimento, o desenvolvimento da área científica de interesse, padrões de autoria dentre outros indicadores bibliométricos empregados na análise da relevância do presente estudo.

Aplicados os filtros com as expressões: ("*rare earth elements*" ou "*REE*") e ("*leaching*" ou "*environment*" ou "*solvent extraction*" ou "*technological characterization*" ou "*liquid-liquid*" ou "*recovery*"), sobre os títulos, resumos e palavras-chave de artigos da referida base

de dados, um total de 9.654 documentos são encontrados nas seguintes áreas de conhecimento: Ciências da Terra, Química, Engenharia, Ciências Ambientais, Ciências de Materiais e Engenharia Química. A análise bibliométrica desta busca se encontra na Figura 1.

FIGURA 1. Base de dados do *Scopus*, considerando palavras-chave relevantes a este trabalho. Número de trabalhos identificados (a) países de origem das publicações (b) e principais meios de publicação (c).



Fonte: Scopus (2019).

2 OBJETIVOS

O desenvolvimento deste projeto contempla a caracterização química da matéria-prima e produtos da indústria de fertilizantes fosfatos de Catalão-GO visando identificar e explorar potenciais fontes de recuperação de elementos terras raras.

Para melhor entendimento, os objetivos são divididos em geral e específicos.

2.1 Objetivo geral

Produção de conhecimento acerca dos ETR e sua inserção no processo de fabricação de fertilizantes, para assim, indicar e/ou criar alternativas sustentáveis de recuperação destes, de modo a oportunizar melhorias nos processos de fabricação na indústria de fertilizantes fosfatados.

2.2 Objetivos específicos

- amostrar etapas estratégicas do processo dos fertilizantes;
- determinar a concentração de ETR utilizando técnica de espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado;
- selecionar alvos que oportunizem a recuperação dos ETR;
- caracterizar físico-quimicamente as amostras; e
- testar métodos de recuperação dos ETR (lixiviação seguida de extração por solvente).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A química das terras raras

Pela definição da IUPAC (2005), os elementos terras raras são um conjunto de 17 elementos químicos, sendo 15 da série dos lantanídeos, de números atômicos do 57 ao 71, mais o Escândio (Sc) e Ítrio (Y), de números atômicos 21 e 39, respectivamente (Figura 2).

Os lantanídeos compõem o período de transição interna, bloco 4f da Tabela Periódica, que é composto pelos elementos Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Ytérbio (Yb) e Lutécio (Lu).

FIGURA 2. Tabela periódica de elementos (IUPAC) com destaque aos ETR.

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Fonte: Adaptado de IUPAC (2016).

Na série dos Lantanídeos, à medida que se aumenta em uma unidade o número atômico, um elétron é acrescido em uma camada interna, neste caso a 4f, ao invés da camada de valência. O efeito de blindagem dos elétrons na camada 4f é baixo, com isso, ocorre um aumento de carga nuclear efetiva, de forma que os elétrons das camadas externas sejam mais fortemente atraídos. Este fenômeno é denominado “contração lantanídica”. A contração lantanídica explica o fato dos lantanídeos possuírem raios atômicos e iônicos muito parecidos e que diminuem continuamente ao longo da série, o que elucida suas propriedades

semelhantes, a ocorrência dos ETR sempre juntos na natureza e a complexidade das análises químicas e métodos de concentração/separação.

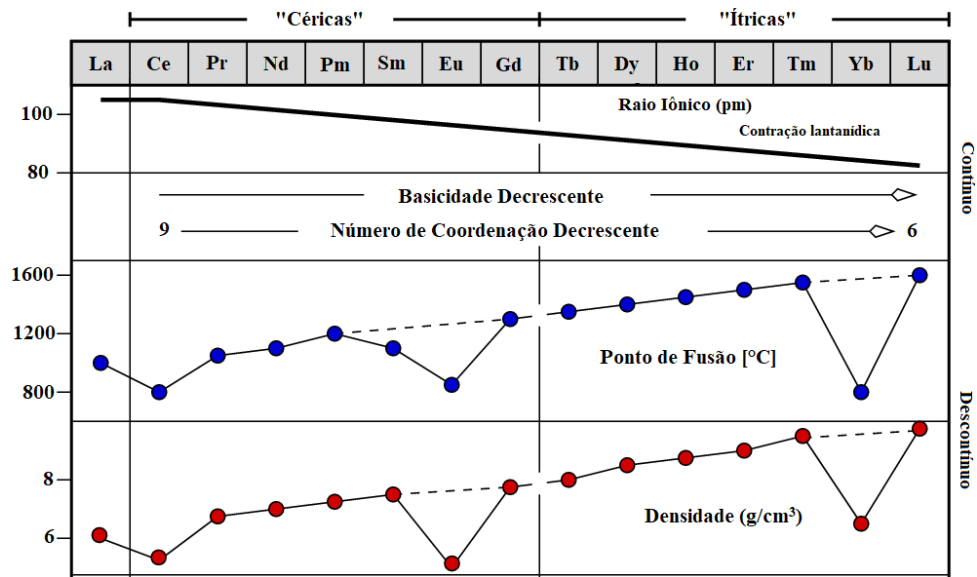
Todos os lantanídeos possuem estado de oxidação (3+), no entanto, o estado de oxidação (4+) e (2+) também ocorrem para alguns dos elementos do grupo (RHÖR, 2018). Os elementos Sc e Y são trivalentes e são considerados pertencentes aos ETR devido ao seu comportamento químico similar (VONCKEN, 2016).

Os ETR ainda são classificados em dois subgrupos: os ETR leves (ETRL), também conhecidos como “céricos” e os ETR pesados (ETRP), também conhecidos como “ítricos”. Há contradições no que tange quais elementos pertencem a cada grupo. Pela definição de (RÖHR, 2018), os ETRL vão do Cério até o Gadolínio (Gd), enquanto os ETRP compreendem do Térbio (Tb) até o Lu mais o Y. Entretanto, também é difundida a inclusão do La aos ETRL e do Y aos ETRP (JHA et.al, 2016; VONCKEN, 2016). Segundo Jha et al. (2016) o Sc não entra na classificação de leves e pesados, devido ao seu raio iônico ser menor em relação aos demais.

A definição de Röhr (2018) é mais reconhecida pois estabelece um critério lógico na divisão dos grupos, a qual é justificada pela diferença de estabilidade eletrônica dos lantanídeos devido ao preenchimento dos orbitais f, onde o preenchimento f^7 (orbitais semi-preenchidos) seria a fronteira entre as classificações. A razão para não atribuir o La é que quando ionizado não é um elemento f, então ele não se encaixaria na nomenclatura ETRL.

As propriedades físicas e químicas dos lantanídeos são parcialmente contínuas ou parcialmente descontínuas. Exemplo de continuidade é a contração lantanídica, o número de coordenação dos íons trivalentes e a diminuição da basicidade dos óxidos e hidróxidos (da esquerda para a direita). Exemplos de descontinuidade são as propriedades como ponto de fusão e densidade, devido às configurações eletrônicas cada vez mais estáveis ao longo da série (RÖHR, 2018). De forma geral, as alterações de propriedade são resumidas, esquematicamente, na Figura 3.

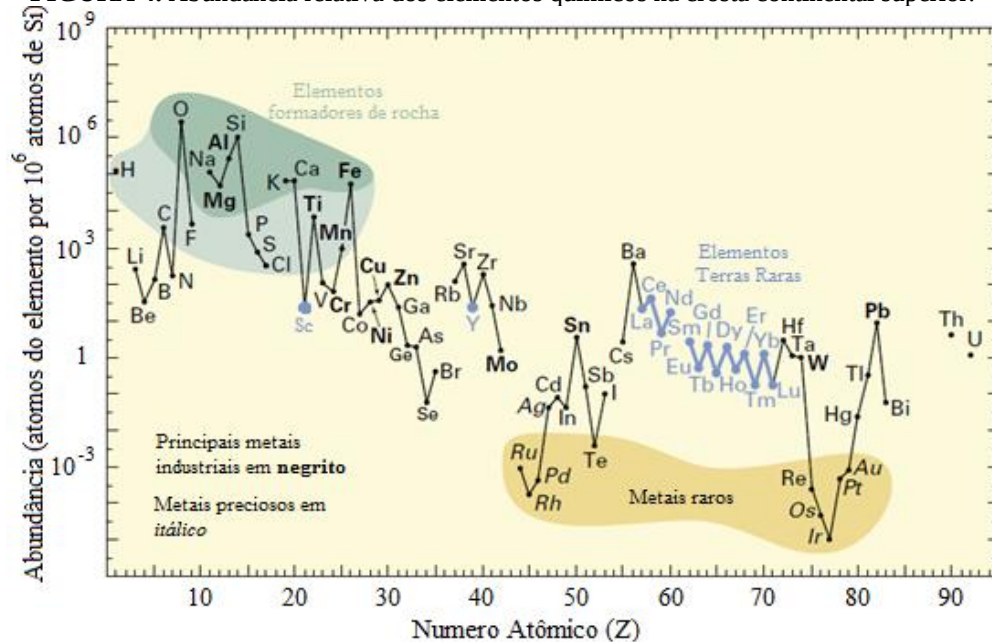
FIGURA 3. Propriedades dos lantanídeos



Fonte: Adaptado de Röhr (2018).

Outra característica, não somente dos ETR, mas sim dos elementos em geral é um padrão de abundância de cada elemento encontrado pela primeira vez pelos cientistas Oddo e Harkkins, o que veio a se tornar regra Oddo-Harkins, a qual afirma que elementos com um número atômico par têm maior abundância do que elementos com um número atômico ímpar, como pode ser constatado no padrão “dente de serra” (Figura 4) (ODDO, 1913; HARKINS 1917).

FIGURA 4. Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior.



Fonte: Adaptado de Hexel, Hedrick e Orris (2005).

Referindo-se a denominação “Terras Raras” o termo é considerado equívoco, visto sua relativa abundância e por existirem metais mais raros como a prata (Ag), o ouro (Au) e a platina (Pt). Segundo Prasada Rao e Kala (2004), os lantanídeos contabilizam aproximadamente 25% de todo metal contido na crosta terrestre, tendo como elemento mais comum o cério (Ce). Portanto, os elementos terras raras não são raros, possuem sim, depósitos de minérios restritos em número, mas sua abundância crustal é grande.

Segundo Hexel, Hedrick e Orris (2005), na maioria dos depósitos de terras raras os primeiros quatro (La, Ce, Pr e Nd) constituem de 80 a 99% do total de ETR. Logo, depósitos ricos em ETRP são particularmente desejáveis visto sua menor abundância, consequentemente seu maior valor econômico.

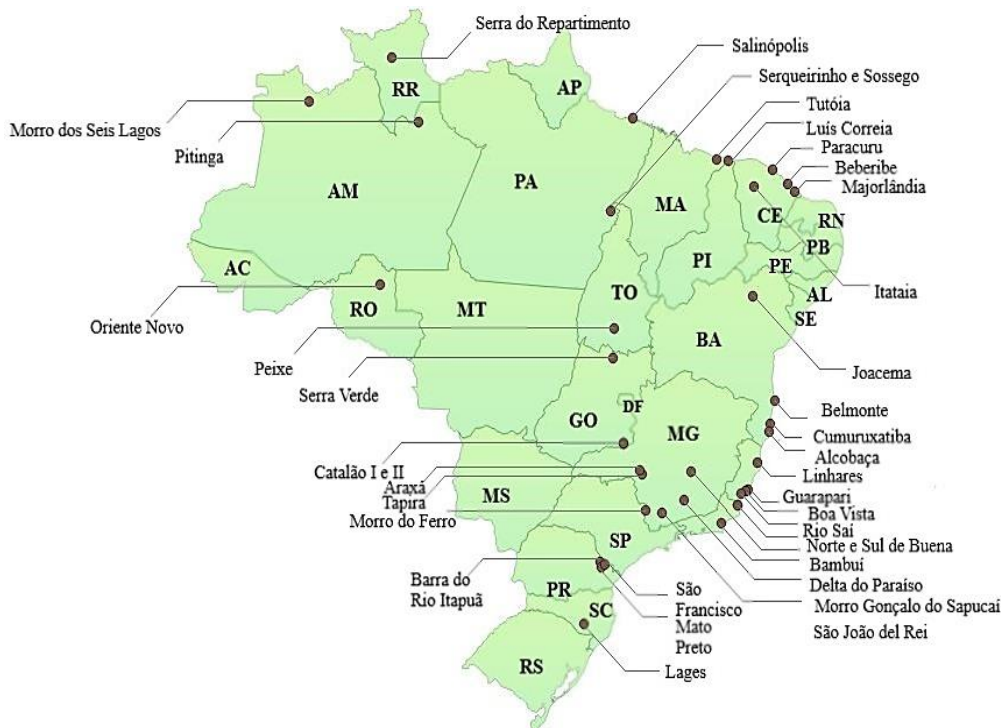
A ocorrência de ETR segregada na crosta terrestre está relacionada às condições específicas de cristalização dos ETR, por serem elementos de raio atômico grande e de cargas elevadas. Os depósitos economicamente viáveis são encontrados em apenas dois tipos de ambiente geológicos: 1) rochas alcalinas e carbonatíticas e 2) areias de paleopraias e *placers*. As principais fases minerais portadoras de ETR são a monazita, bastnaesita e xenotima (VONCKEN, 2016). No entanto, existem mais de 200 fases minerais que podem conter estes elementos. A apatita, mineral de fosfato, é um exemplo.

A bastnasita, que não ocorre em quantidades significativas no território brasileiro, é o único minério que é primariamente tratado visando à obtenção de ETR. Seu tratamento consiste fundamentalmente na digestão com ácido clorídrico para a recuperação de ETRCl_3 , apresentado a vantagem de normalmente possuir teores muito baixos de tório. Já monazita e xenotima normalmente são subprodutos de outras atividades de mineração, pois ocorrem como minerais acessórios juntamente à ilmenita (FeTiO_3), o rutilo (TiO_2), a zirconita (ZrSiO_4), a sílica livre (SiO_2) e a cassiterita (SnO_2). Destes, apenas a monazita é de interesse comercial no Brasil, pois a xenotima ocorre apenas em pequenas quantidades em minas aluviais de estanho (FARIA, 2013).

3.2 O depósito mineral Catalão I

No Brasil são conhecidas 37 ocorrências de mineralizações com ETR, conforme apresentado na Figura 5.

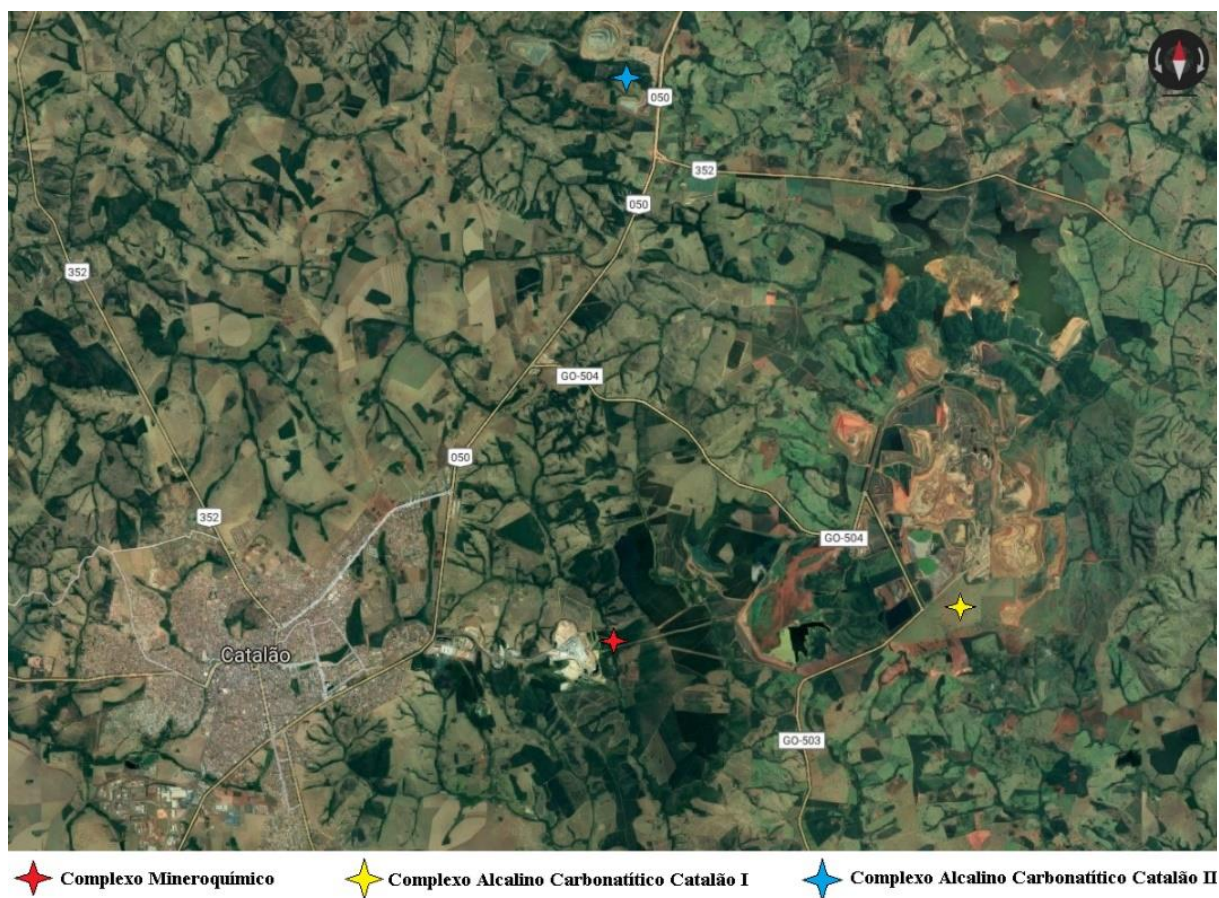
FIGURA 5. Mapa de localização de depósitos e ocorrências de elementos terras raras no Brasil.



Fonte: Reis e Zamunér Filho (2018).

O Complexo Alcalino Carbonatítico Catalão I está situado na região Centro-oeste, no estado de Goiás, na fronteira entre os municípios de Catalão e Ouvidor, conforme a Figura 6. Segundo Ribeiro (2008), todo complexo está recoberto por espesso manto de intemperismo, com uma espessura média de 50 a 60m e que pode ultrapassar 200m. As substâncias de interesse econômico são os fosfatos, o nióbio, os elementos terras raras, o titânio e a vermiculita.

FIGURA 6. Localização dos Complexos Alcalinos Carbonatítico Catalão I e II.

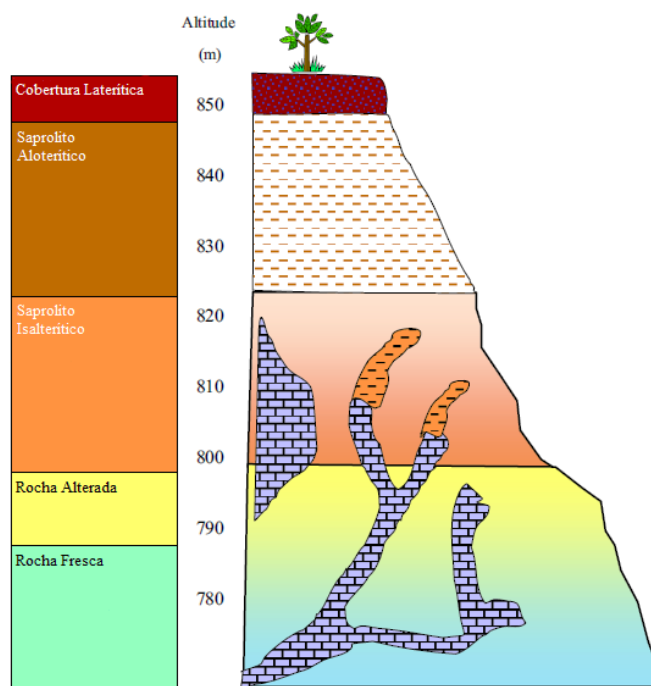


Fonte: Próprio autor.

A complexidade mineralógica e tipológica dos minérios destes tipos de complexos pode ser, em boa parte explicada, pela variabilidade litológica horizontal, a qual é acentuada pelo zoneamento vertical causado pelos processos de alteração intempérica.

Pela caracterização de Oliveira e Imbernon (1998), o perfil de intemperismo do Complexo Catalão I é composto por cinco intervalos distintos: 1) Rocha fresca, que é composta de foscoritos e flogopititos entremeados por veios de carbonatitos; 2) Rocha alterada, onde as estruturas da rocha fresca ainda são preservadas; 3) Saprolito isalterítico, camada de aproximadamente 25m, onde a textura e estrutura da rocha pré-existente ainda é preservada; 4) Saprolito aloterítico, material homogêneo composto por partículas argilo-arenosas soltas, cor amarelo-avermelhado, onde as estruturas originais não podem mais ser identificadas e 5) Cobertura Laterítica, que é o capeamento do depósito composto por argilominerais. A Figura 7 ilustra os intervalos.

FIGURA 7. Modelo do perfil de intemperismo do Complexo Alcalino Carbonatítico Catalão I.



Fonte: Adaptado de Oliveira e Imbernon (1998).

Atualmente, as cavas das minas de fosfato do domo de Catalão I atingem a profundidade do saprolito isalterítico. Segundo Ribeiro (2008) *apud* Oliveira e Imbernon (1998), no horizonte isalterítico, o mineral predominante é a apatita, juntamente com a goetita, quartzo e quantidades pequenas de fosfatos aluminosos hidratados. Já no horizonte do saprolito aloterítico há predominância de goetita, fosfatos aluminosos e quartzo, com a ocorrência de anatásio, magnetita, barita, hematita e óxidos de manganês em menores teores.

A maioria dos estudos existentes envolvendo o depósito Catalão I se concentram na valoração dos bens minerais, o que é denominado caracterização tecnológica. Estes estudos, quando suportados por informações mineralógicas precisas, convergem à bons resultados. Segundo Uliana (2010), dada a complexidade das rochas dos complexos alcalinos carbonatíticos e a superimposição do processo de alteração pelo intemperismo, cada depósito apresenta peculiaridades, por exemplo: formas de associação mineralógica, grau de liberação mineral, impregnação superficial dos grãos minerais, susceptibilidade magnética dos grãos, dentre outros. A variabilidade destas características pode implicar em distintos comportamentos frente aos processos de beneficiamento.

No Complexo Catalão I predomina a exploração dos fosfatos, que atende principalmente a indústria de fertilizantes. Em 2015, 82% da produção brasileira foi oriunda

de cinco minas cujos depósitos são de carbonatitos ígneos (DNPM, 2015). Duas destas minas estão localizadas nos municípios de Catalão e Ouvidor, sobre o Complexo Catalão I.

É amplamente conhecido que os minérios de fosfato e os produtos fosfatados, por exemplo os fertilizantes, podem conter concentrações de ETR em sua composição (RAMOS et al., 2016). Segundo Ani e Sarapaa (2013), as rochas carbonatíticas são conhecidas por conter as maiores quantidades de ETR entre todas as rochas ígneas, contudo o local onde esses elementos residem, nestas espécies minerais, ainda é pouco compreendido.

Os ETR deste complexo tem sido objeto de estudos em inúmeras áreas, desde a década de 70, como por exemplo os trabalhos de Valarelli (1971), Carvalho (1974), Lapido-Loureiro (1994), Neumman (1999), Ribeiro (2008), Ramos (2016), dentre outros. Contudo, até o momento, estes recursos ainda não são aproveitados.

Destaque para os estudos como o de Lenharo (1994) que constatou teores de ETR nos concentrados apatíticos de Catalão I, variando de 2.932 a 9.920 mg kg⁻¹. Vieira et al. (1998), analisando minérios do Córrego do Garimpo (Catalão I) determinaram teores médios de 6,8% de óxidos de terras raras totais (Tr₂O₃). Neumman (1999) também analisou e caracterizou o minério de ETR da Região Córrego do Garimpo, classificando-o como silexítico (10,5% de Tr₂O₃), laterítico (8,39% de Tr₂O₃) e carbonatítico (6,64% de Tr₂O₃). Em estudo mais recente foram determinadas concentrações de 16.649 mg kg⁻¹ no concentrado apatítico ultrafino e 15.333 mg kg⁻¹ no concentrado apatítico convencional (RAMOS et al., 2016).

3.3 O processo de extração e beneficiamento do minério de fosfato

No Brasil, a lavra das jazidas de fosfatos é totalmente mecanizada e realizada a céu aberto. Em geral, a rocha fosfática é lavrada na mina, por desmonte mecânico ou com o auxílio de explosivos. Na sequência é britada e homogeneizada para alimentar a usina de processamento, que possui a finalidade de transformar a rocha fosfática em um concentrado com teores de P₂O₅ superiores aqueles encontrados no material retirado da lavra.

No processamento, etapas de moagem primária, separação magnética de baixo campo, moagem secundária, classificação, deslamagem, concentração por flotação e espessamento são essenciais para a obtenção de um concentrado apatítico para a produção dos fertilizantes.

A produção de fertilizantes a partir dos concentrados apatíticos é realizada em complexos industriais constituídos por unidades que podem se agrupar numa mesma área ou atuarem separadamente, também conhecidos por Complexos Mineroquímicos.

3.4 O processo de fabricação dos fertilizantes

A rocha fosfatada e os concentrados apatíticos são a principal matéria-prima utilizada para a produção de diversos fertilizantes cujas formulações contêm fósforo. Estes fertilizantes se diferenciam quanto a sua solubilidade em água e quanto aos seus teores de P_2O_5 , que dependem dos processos utilizados em sua fabricação (DINALI, 2014). A rocha fosfática do depósito Catalão I, por exemplo, é a matéria-prima para a produção de fertilizantes fosfatados e os principais produtos gerados são o ácido fosfórico, o superfosfato simples (SSP), o superfosfato triplo (TSP), o fosfato monoamônico (MAP), o fosfato diamônico (DAP) o fosfato bicálcico (DCP) e como principais subprodutos se têm o sulfato de cálcio (fosfogesso) e o ácido fluossilícico.

Dos fertilizantes fosfatados produzidos no Brasil, 90% são obtidos por via química (lixiviação ácida do minério); 2% por via térmica (produção elementar de fósforo em fornos); e 6% sob forma natural (aplicação direta da rocha no solo). Tratando-se da obtenção por via química, a única rota úmida utilizada nacionalmente é a rota sulfúrica, não sendo, portanto, difundidas as rotas nítricas e clorídricas. A rota sulfúrica é considerada a mais barata, entretanto, gera grandes quantidades de sulfato de cálcio (fosfogesso) como resíduo. A cada tonelada de ácido fosfórico produzido são produzidas cinco toneladas de fosfogesso (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED, 2009).

A produção de ácido fosfórico a partir de concentrados apatíticos se dá pelo processo hidrometalúrgico denominado WPA (*Wet Process Phosphoric Acid*), este é dividido em três estágios principais: 1) produção de ácido fosfórico pela acidulação da rocha com ácido sulfúrico (27-30% P_2O_5); 2) filtração para separar principalmente o gesso do licor (30% P_2O_5); e 3) concentração, por evaporação, até obtenção do teor comercial (52-54% P_2O_5).

As reações na digestão da apatita com ácido sulfúrico são complexas visto que a rocha fosfática é uma mistura complexa de elementos que variam tanto pela localização do depósito quanto dentro da própria mina. No entanto, toda rocha comercial é de uma estrutura de apatita com cálcio, fósforo e flúor como componentes principais. A reação simplificada do concentrado de apatita e ácido fosfórico, pela rota sulfúrica, é apresentada na eq. 1, a seguir (GILMOUR, 2014):



A reação acontece em um reator e ocorre, geralmente, a temperaturas de 70-80°C, onde é produzida a forma di-hidratada de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), também conhecido por gesso ou fosfogesso (GILMOUR, 2014). Em seguida, a massa de reação é alimentada continuamente em um filtro e o bolo de filtração é lavado com água em contracorrente. O ácido fosfórico retorna ao reator (~30% P_2O_5) e o bolo de filtração é então transferido para a pilha de gesso. Para uso do ácido na fabricação de fertilizantes, o ácido é concentrado para 40% e 54% de P_2O_5 em caldeira por evaporação (BÜCHEL; MORETTO; WODITSCH, 2000).

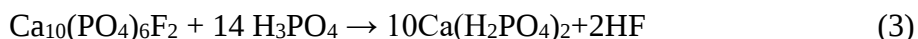
Os outros componentes da apatita (ferro, alumínio, urânio, ETR e outros) passam parcialmente em solução como sais e são parcialmente precipitados com o fosfogesso. Qualquer carbonato presente produz dióxido de carbono durante a digestão. Parte do flúor permanece no ácido. Em algumas indústrias, os resíduos à base de flúor são processados em ácido fluorsilícico (H_2SiF_6) (BÜCHEL; MORETTO; WODITSCH, 2000). Além do gesso, uma planta industrial de ácido fosfórico também gera uma lama fosfática complexa, particularmente nos estágios de concentração e armazenamento dos resíduos à base de flúor (GILMOUR, 2014).

A fabricação de superfosfato progride em cinco fases: 1) moagem da apatita; 2) reação com ácido sulfúrico; 3) solidificação e esmagamento da reação primária; 4) conclusão da reação; e 5) possível granulação do produto. Inicialmente é formada anidrita e ácido fosfórico, em um período de tempo curto. Após isso, o ácido fosfórico reage lentamente, durante um período de semanas com as apatitas produzindo o fosfato monocálcico hidratado, etapa que é conhecida por “cura”. Cerca de 10 a 40% do flúor contido na apatita é expelido na forma de gás, tetrafluoreto de silício (SiF_4), o qual é retirado pelos lavadores de gases, o restante permanece no superfosfato. Qualquer carbonato-apatita e carbonato reagem formando dióxido de carbono (BÜCHEL; MORETTO; WODITSCH, 2000).

Mudando a estequiometria da reação e processo de fabricação, a partir do concentrado de apatita com o ácido sulfúrico, ao invés da produção de ácido fosfórico, tem-se a produção do fertilizante SSP, que procede de acordo com a eq. 2 (GILMOUR, 2014):

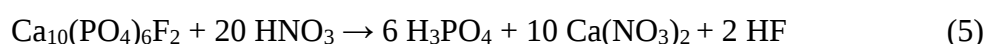
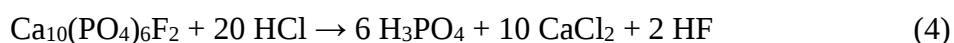


Para a fabricação do superfosfato triplo é necessário a utilização do ácido fosfórico (52-54% P_2O_5) e concentrado apatítico (31% P_2O_5), conforme a eq. 3 (GILMOUR, 2014):



Sua fabricação é muito semelhante à do superfosfato simples. Entretanto, o teor final de P_2O_5 neste fertilizante é de aproximadamente 47%.

Além da rota sulfúrica existem outras duas rotas que possibilitam a fabricação de fertilizantes fosfatados. De acordo com Lapido-Loureiro e Melamed (2009), as vias nítricas e clorídricas possuem a desvantagem dos ácidos utilizados serem mais caros, no entanto, atendem melhor ao conceito de sustentabilidade, pois diminuem drasticamente o volume de rejeitos formados (fosfogesso) e ainda permitem a recuperação de subprodutos que possuem valor comercial mais elevado, como, por exemplo, os ETR. A reação da rota clorídrica para produção industrial de ácido fosfórico é esquematizada conforme a eq. 4 e para a rota nítrica eq. 5:



Um exemplo clássico de recuperação de ETR na indústria de fertilizantes é o da Mina de Palabora, na África do Sul. A apatita é decomposta em uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico diluído reciclado do processo úmido da planta de ácido fosfórico. A maioria das terras raras (70-85%) contidas na alimentação ficam no fosfogesso, o restante dos ETR se dissolve no ácido fosfórico bruto e eventualmente precipitam na lama que é formada quando o ácido é concentrado ao grau comercial de ácido fosfórico (VONCKEN, 2016).

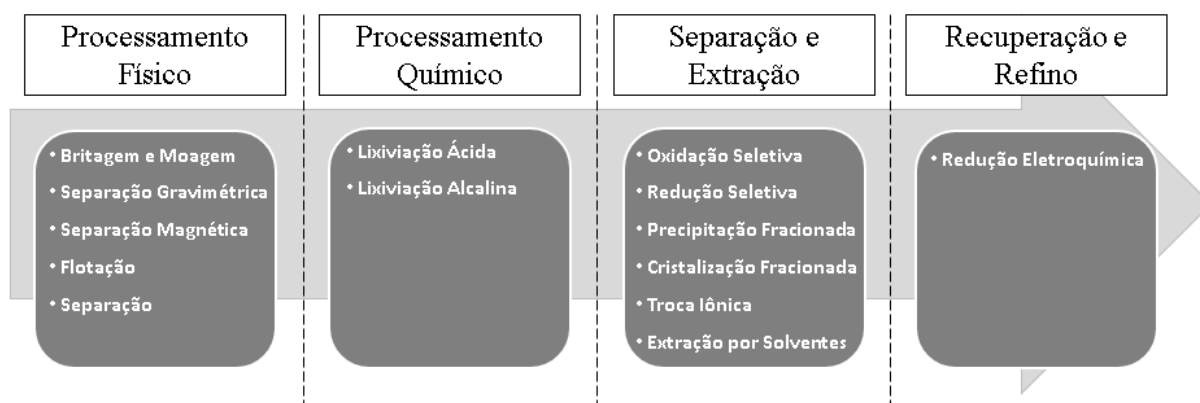
Esse lodo continha de 2-8% de terras raras e era lixiviado com solução de ácido nítrico. A extração das terras raras era feita com TBP (40%) diluído em Shellsol 2325, seguida de precipitação de um oxalato misto de terras raras que após calcinação resultava em uma mistura de óxidos de ETR com 89-94% de pureza. Em testes piloto subsequentes, TBP, di(2-etilhexil) ácido fosfórico e Aliquat 336 foram usados para produzir diferentes produtos de óxidos de terras raras mistos (XIE et. al, 2014 apud PRESTON et al., 1996).

3.5 Tecnologias de recuperação dos elementos terras raras

A produção de ETR em escala industrial conta com a aplicação de diversas abordagens e práticas minero-metalúrgicas, cuja finalidade é a obtenção de rotas viáveis de recuperação destes elementos. A Figura 8 mostra um fluxo de processos simplificado,

dividido em quatro etapas básicas: o processamento físico, o processamento químico, a separação e a recuperação. Cada etapa de processamento pode conter procedimentos subsidiários de acordo com as características do material processado.

FIGURA 8. Fluxo simplificado dos processos da indústria de terras raras.



Fonte: Adaptado de Hidayat e Abidin (2017).

A etapa inicial para a recuperação é o processamento físico do minério, onde não há alteração da composição química do material, somente a separação dos minerais de interesse do restante sem valor. Diferenças nas propriedades físicas tais como densidade, potencial de ionização da superfície das partículas, susceptibilidade magnética, dentre outras, permitem que nesta etapa haja um aumento considerável do percentual de óxidos de terras raras (JHA et al., 2016). No entanto, nem todos os materiais brutos exigem tratamento físico, como é o exemplo dos materiais reciclados, argilas adsorvidas, rejeitos, dentre outros. Portanto, indo direto para o processamento químico e etapas subsequentes, que visam mudar os minerais concentrados em formas químicas mais valiosas.

A etapa do processamento químico envolve, basicamente, a quebra da ligação química entre os elementos na estrutura do mineral e a solubilização dos íons metálicos de ETR e demais contaminantes. Inicialmente os concentrados de ETR são tratados usando soluções fortemente ácidas ou básicas para dissolver seletivamente e/ou precipitar metais de interesse, utilizando soluções lixiviantes como cloreto, nitrato, sulfato, tiocianato, dentre outras (JHA et al., 2016).

Os metais dissolvidos pela lixiviação devem ser separados para a obtenção de produtos mais puros. Os vários processos para separar terras raras individuais utilizam essencialmente as pequenas diferenças na basicidade, resultantes da diminuição do raio iônico do lantânio ao lutécio. As diferenças de basicidade influenciam a solubilidade de sais, a hidrólise de íons e a

estabilidade de espécies complexas. Essas propriedades formam a base dos procedimentos de separação tanto pelos métodos clássicos de cristalização fracionada e precipitação fracionada quanto pelos métodos modernos como a extração por solventes e a troca iônica (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Por muito tempo, a precipitação fracionária e cristalização fracionada foram usadas para produzir pequenas quantidades de terras raras com pureza de até 99,9%. No entanto, estas técnicas perderam espaço devido à baixa eficiência e lentidão do processo (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Atualmente a extração por solvente, também conhecida como extração líquido-líquido, é a prática mais efetiva de separação massiva de ETR e domina os processos industriais vigentes.

Nos tópicos seguintes são explicados os princípios químicos que envolvem a lixiviação e a extração por solventes.

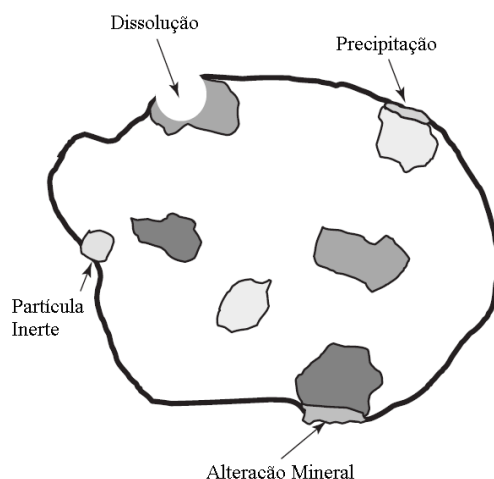
3.5.1 Princípios da lixiviação

A lixiviação é essencialmente um processo de digestão úmida, onde o principal objetivo é converter os componentes de uma matriz (geralmente sólida e cristalina) em formas químicas mais simples. Muitos métodos de digestão úmida envolvem a utilização de ácidos fortes como HF, HClO₄, HNO₃, HCl e H₂SO₄. A capacidade de dissolução dos metais está relacionada com algumas características das partículas da amostra como: resistência ao calor e condutância, resistência mecânica, resistência a ácidos e álcalis, propriedades de superfície, reatividade, contaminação, composição, dentre outros (MATUSIEWICZ, 2003).

A lixiviação com a finalidade de extração de um ou vários metais tipicamente envolve a dissolução dos metais das partículas minerais. Ao extrair o metal desejado, outros elementos também podem ser solubilizados, os contaminantes, em virtude da variabilidade mineralógica dos minérios e da baixa seletividade dos ácidos.

Além da dissolução, outros fenômenos ocorrem simultaneamente na lixiviação, dentre eles: 1) precipitação das espécies metálicas; 2) alteração mineral, quando uma partícula reage com a solução ácida e tem sua estrutura cristalina modificada; e 3) presença de partículas inertes, quando resistem ao ataque da solução lixiviante, por exemplo, o quartzo que é resistente à maioria dos ácidos. A Figura 9 ilustra as interações das partículas minerais com uma solução ácida.

FIGURA 9. Diagrama esquemático de uma partícula de minério mista e as interações com uma solução ácida.



Fonte: Free (2013).

Na sequência, Potts e Robinson (2003) descrevem as características dos ácidos mais comuns empregados na digestão úmida de amostras geológicas:

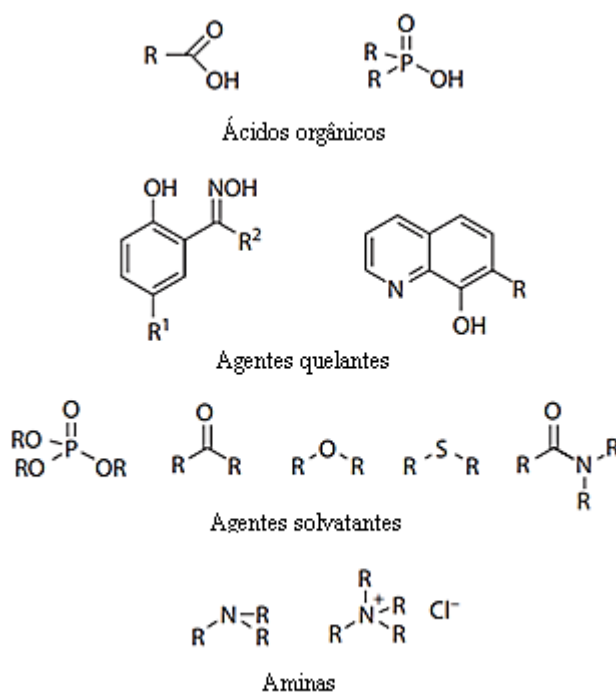
- a) O ácido fluorídrico (HF): é o principal reagente utilizado nos procedimentos que envolvem a decomposição de silicatos. Frequentemente é utilizado em mistura com outros ácidos.
- b) Ácido perclórico (HClO_4): é um dos ácidos minerais mais fortes e é um poderoso agente oxidante quando quente e concentrado. Os sais de perclorato são muito solúveis, exceto para os elementos K, Rb e Cs. Devido ao alto ponto de ebulição (203°C), possui mais eficiência no ataque a minerais refratários do que, por exemplo, o HNO_3 .
- c) Ácido nítrico (HNO_3): quando quente e concentrado é um oxidante forte e libera com eficiência oligoelementos (Cr, Fe, Ga, Ge, Se, Ti e Zn) em forma de sais altamente solúveis. Se misturado com HCl tem um poder de oxidação e dissolução muito mais forte do que sozinho devido à presença de Cl_2 livre e NOCl . As principais utilizações são a decomposição de silicatos (misturados com HF) e sulfetos e Au, Pt e Pd. Seu ponto de ebulição é baixo (122°C).
- d) Ácido clorídrico (HCl): concentrado é capaz de dissolver carbonatos, fosfatos e muitos óxidos metálicos. Sob temperaturas e pressões elevadas, muitos silicatos, óxidos, sulfatos e fluoretos refratários são atacados. Dissolve sulfetos e alguns sulfatos, mas não pirita ou barita. Para silicatos é geralmente usado em combinação com outros ácidos, tais como HF e HNO_3 . Devido ao seu baixo ponto de ebulição (110°C), o HCl pode ser removido por evaporação.

- e) Ácido sulfúrico (H_2SO_4): quando concentrado é suavemente oxidante e tem um alto ponto de ebulição (338°C). Forma alguns sulfatos insolúveis (particularmente Ba, Ca, Pb e Sr). É um reagente altamente eficaz se misturado com HF, decompondo os minerais mais resistentes, como o zircão, cromita, monazita e muitos haletos que ocorrem naturalmente (por exemplo, fluorita). Em misturas com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ decompõem minerais de As, Sb, Te, Se, Nb e Ta.

3.5.2 Princípios da extração por solventes

A extração de solvente fornece a base para separação e concentração de metais em importantes processos hidrometalúrgicos. Em um processo convencional, o extrator desempenha o papel de transferência de uma ou mais espécies químicas de interesse entre as fases (líquido-líquido). Segundo Gloe et al. (2014), há uma grande variedade de solventes extratores de metais, as quais podem ser dividida em três grandes grupos: os solventes de troca catiônica (ácidos e quelantes), os solventes neutros (solvatantes) e os solventes de troca aniônica (e. g. aminas). A Figura 10 ilustra esses grupos.

FIGURA 10. Estruturas típicas dos principais grupos de extratores de metais.



Fonte: Adaptado de Gloe et al. (2014).

Segundo Kislik (2012), o primeiro grande grupo, representado pelos ácidos orgânicos e seus derivados, são substâncias doadoras de prótons. Exemplos populares deste tipo de extratores comerciais são o DEHPA (di-etilhexil ácido fosfórico), Cyanex 272 (ácido fosfínico). O segundo grupo é composto por espécies com propriedades elétron doadoras ou aceptoras e os extratores neutros solvatantes. Nele estão incluídos os compostos de carbono e oxigênio (cetonas, amidas e ésteres); os compostos de oxigênio fosforados (tri-butilfosfato (TBP), di-butl fosfato (DBP); os óxidos fosfínicos (óxido tri-n-octilfosfínico (TOPO)), dentre outros. O terceiro e último grupo é composto por substâncias básicas (próton aceptoras), como as aminas primárias, secundárias e terciárias, sais quaternários de amônio, dentre outros. Todos os solventes mencionados são considerados extratores seletivos.

A breve introdução aos tipos de extratores orgânicos auxilia na percepção de que a extração por solventes é dominada pelas interações supramoleculares. A química supramolecular é o ramo da química de diferentes conjuntos moleculares ou iônicos, os quais são unidos por interações fracas não covalentes (LEHN, 1995).

Gloe et al. (2014) consideram como interações fracas as ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, emparelhamento π - π , interações π -cátion e π -ânion, bem como o complemento total de eletrostática (íon-íon, interações íon-dipolo, dipolo-dipolo). Interações hidrofóbicas-hidrofílicas também desempenham seu papel nos processos de formação supramolecular. Usualmente, ligações coordenadas, são também incluídas no reino supramolecular, apesar de suas propriedades e energias serem diferentes das outras interações consideradas fracas. A Tabela 1 apresenta os valores destas energias de interação.

TABELA 1. Energias de interação supramoleculares.

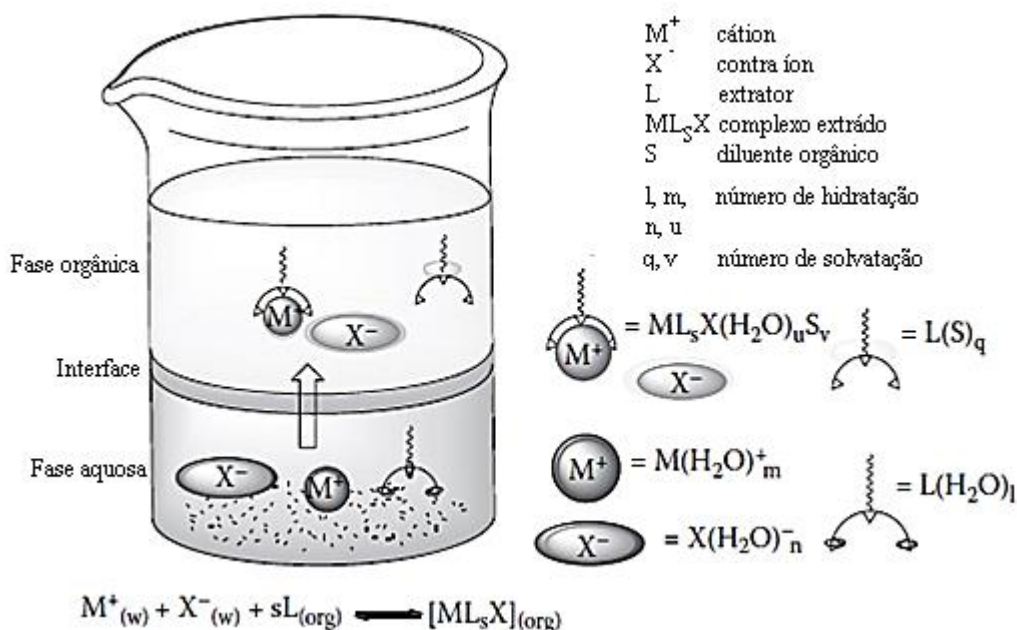
Interação química	Energia (kJ mol⁻¹)
Ligação por coordenação	40 - 120
Interações eletrostáticas (ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo)	5 - 300
Ligação de Hidrogênio	4 - 60
Interações $\pi - \pi$	5 - 50
Forças de van der Waals	1 - 5
Efeitos solvofóbicos	2 - 15

Fonte: Adaptado de Gloe et al. (2014).

A Figura 11 exemplifica o processo de extração líquido-líquido. Na fase aquosa se encontram os cátions metálicos (M^+) juntamente a seus contra íons (X^-). Na fase orgânica, encontram-se o extrator (L) e o diluente (S). Inicialmente, o sal metálico MX na fase aquosa e

o extrator L na fase orgânica são solvatados. Na interface entre as duas fases ocorre a transferência de fase do sal metálico para a fase orgânica, o que resulta na formação do complexo ML_sX . Geralmente, a extração por solventes é performada a temperatura e pressão ambiente.

FIGURA 11. Interações em um processo típico de extração por solventes por solvatação.



Fonte: Adaptado de Gloe et al. (2014).

A distribuição de um soluto entre as fases ocorre de acordo com a sua solubilidade em cada fase. O coeficiente de distribuição (K_d), as vezes denominado coeficiente de partição (P) resulta da razão das suas solubilidades nas fases orgânica e aquosa, portanto, este relacionamento entre a concentração de soluto em cada uma das fases leva a formulação da eq. 6 (KISLIK, 2012; FREE, 2013):

$$K_d = \frac{\text{concentração das espécies do soluto na fase orgânica}}{\text{concentração das espécies do soluto na fase aquosa}} \quad (6)$$

É importante ressaltar que a constante de distribuição é diferente da razão de distribuição (D), pois o soluto pode estar presente nas fases em várias formas complexadas (espécies químicas) diferentes. D pode envolver a soma de espécies e, portanto, não é constante:

$$D = \frac{\text{concentração de todas as espécies na fase orgânica}}{\text{concentração de todas as espécies na fase aquosa}} = \frac{[S]_{tot.org}}{[S]_{tot.aq.}} \quad (7)$$

Nos exemplos de aplicação industrial, é mais difundida a utilização do termo porcentagem de extração (%E) (às vezes chamada de fator de extração). Segundo Cox e Rydberg (2004), o cálculo segue a eq. 8, abaixo.

$$\% E = \frac{100D}{(1 + D)} \quad (8)$$

Portanto, em extração por solventes, seletividade é um parâmetro importante, o que implica na seleção das condições experimentais e escolha dos solventes que permitam alcançar elevadas porcentagens de extração do soluto de interesse.

Às vezes, muitos complexos metálicos são menos extraídos do que se espera devido a sua solubilidade em solventes orgânicos. Esses complexos são hidratados e para que ocorra a extração, as moléculas do solvente orgânico devem possuir propriedades mais básicas para poder substituir a água e formar os adutos. Este é o caso de muitos compostos fosforados, (como o TBP e TOPO), que possuem propriedades doadoras fortes porque a concentração de H₂O na fase aquosa é muito grande (frequentemente superior a 50 mol L⁻¹) (KISLIK, 2012). Por isso, o processo de desidratação é considerado muito importante em extração por solventes (KISLIK, 2012; FREE, 2013).

Segundo Zhang, Zhao e Schreiner *apud* Xu e Yuan (1987), a extração do TBP em meio ácido segue a ordem de: HCOOH e CH₃COOH > HClO₄ > HNO₃ > H₃PO₄ > HCl > H₂SO₄. Esta ordem é correspondente ao aumento da energia de hidratação com ligantes aniônicos. Por exemplo, o TBP tem baixa extração para sulfatos devido a sua alta energia de hidratação.

O Quadro 1, a seguir, apresenta as estruturas de diferentes extratores orgânicos empregados na separação de terras raras.

QUADRO 1. Diferentes solventes orgânicos usados na extração de ETR.

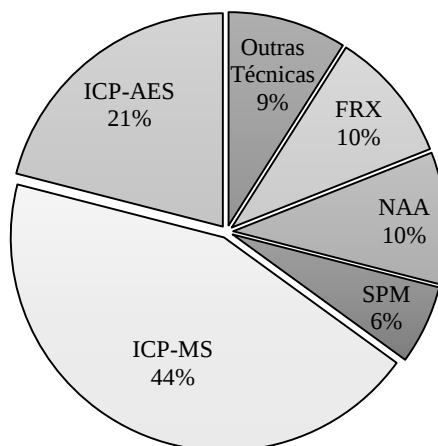
Nome comercial	Nome	Estrutura
D2EHPA	Di-2-etilhexil ácido fosfórico	
TBP	Tri-butil fosfato	
MIBK	Iso-butil-metilcetona	
PC 88A	2-etilhexil ácido fosfônico mono 2-etilhexil éster	
HDEHP	Di-etilhexil fosfato	

Fonte: Adaptado de Jha et al. (2016).

3.6 Quantificação dos ETR

O interesse em métodos exatos e precisos para a quantificação de ETR se intensificou no decorrer das últimas duas décadas, justificado pelo significado científico e tecnológico deste seletivo grupo de elementos. Acompanhando este cenário, o desenvolvimento dos métodos analíticos e instrumentação se tornou incontestável, no entanto, as propriedades similares dos ETR, em virtude da contração lantanídea, ainda tornam a tarefa complexa e desafiadora.

Dentre as técnicas instrumentais mais empregadas na determinação de ETR em amostras de matrizes variadas, a mais empregada é a Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (44% das publicações científicas mundiais), seguida da Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) (21% das publicações), a Análise de Ativação Neutrônica (NAA) e a Fluorescência de raios X (FRX), cada uma com 10% das publicações (Figura 12) (GORBATENKO; REVINA, 2015).

FIGURA 12. Técnicas instrumentais e seu impacto na determinação de ETR.

Fonte: Adaptado de Gorbatenko e Revina (2015).

Como técnica mais poderosa e difundida a ICP-MS, seguida de ICP-AES, em análises de materiais geológicos são as mais empregadas pois possuem alta resolução, precisão e exatidão, capacidade multi-elementar de análise, excelentes limites de detecção, ampla faixa dinâmica linear com pequenos efeitos de matriz (RAJENDRAN; THAMPI; BALASUBRAMANIAN, 2006). No entanto, as interferências espectrais e necessidade de dissolução das amostras são algumas das desvantagens das técnicas.

Para ICP-MS os limites de detecção se encontram na ordem de pg kg^{-1} com auxílio de técnicas de pré-concentração e geralmente na ordem de mg L^{-1} ou $\mu\text{g kg}^{-1}$ quando em análise direta. A sensibilidade de ICP-AES é um pouco inferior, visto que em análise direta, os ETR podem ser determinados dentro de limites de detecção da ordem de mg kg^{-1} , podendo chegar a dezenas de ng kg^{-1} com a pré-concentração (ZAWISZA et al., 2011).

Já os métodos que utilizam NAA são amplamente aplicados em amostras geológicas, ambientais, solo e água, se destacando na determinação de ETR devido a sua alta sensibilidade e pela existência de métodos não destrutivos. A determinação de ETR chega a níveis de mg kg^{-1} até $\mu\text{g kg}^{-1}$, no entanto, a aplicação é restrita pela baixa velocidade de análise e pela necessidade de utilização de reator nuclear (ZAWISZA et al., 2011).

A FRX também reserva pequeno nicho para si, apesar de sua sensibilidade limitada e impacto do efeito de matriz. Quanto aos limites de detecção, geralmente ao nível de mg kg^{-1} . A perspectiva é que seja menos utilizada na determinação de ETR com o passar do tempo (GORBATENKO; REVINA, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos, o método é dividido em quatro seções distintas. A primeira, amostragem exploratória e seleção de alvos (item 4.1), a segunda, caracterização físico-química (item 4.2), na sequência, ensaios de lixiviação (item 4.3) e por fim, ensaios de extração por solventes (item 4.4).

4.1 Amostragem exploratória e seleção de alvos

4.1.1 Amostragem

O estudo foi conduzido na região de Catalão-GO, pela presença de recursos naturais de ETR e empresas produtoras de fertilizantes fosfatados. As amostras foram coletadas na unidade de processamento mineral e respectiva unidade mineroquímica. Toda a coleta foi realizada no primeiro bimestre de 2018 (Tabela 2).

TABELA 2. Pontos amostrados.

ID	Nome da amostra
1	Produto da moagem primária
2	Rejeito da classificação 1
3	Rejeito da classificação 2
4	Rejeito da classificação 3
5	Alimentação da flotação de barita 1
6	Alimentação da flotação de barita 2
7	Alimentação da flotação de apatita 1
8	Alimentação da flotação de apatita 2
9	Rejeito da flotação
10	Concentrado da flotação de finos
11	Afundado da flotação de finos
12	Concentrado da classificação
13	Rejeito final
14	Concentrado fino
15	Concentrado convencional
16	Concentrado mineroquímico
17	TSP
18	Fosfogesso
19	SSP

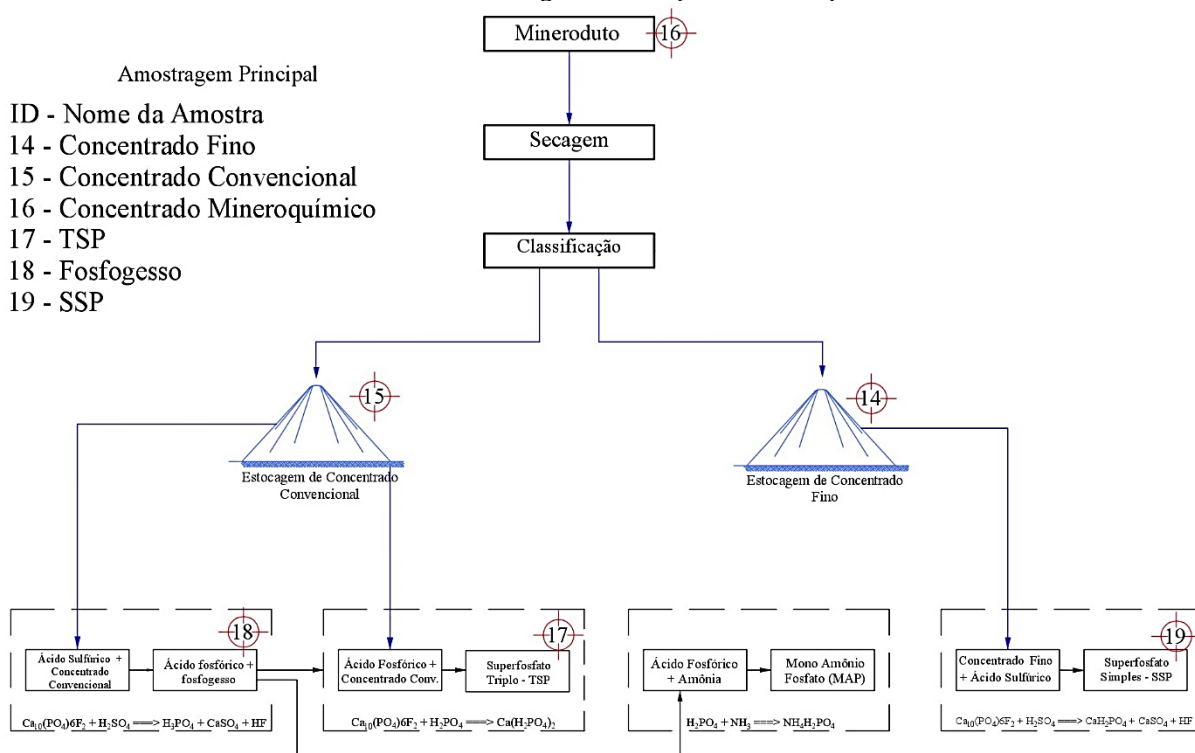
A estratégia de seleção de amostras foi baseada em dois critérios. O primeiro foi a coleta em etapas do fluxo produtivo em que o impacto das operações unitárias pudesse imprimir diferenças substanciais nas amostras, por exemplo, uma amostra da alimentação da

usina não é muito diferente de uma amostra da moagem primária, que sofreu apenas redução granulométrica, mas se difere fortemente de uma amostra da flotação. O segundo critério foi o financeiro, visto que o custo de análise ICP-MS é elevado, o que limitou o número de amostras coletadas.

A fim de garantir uma amostragem adequada, as amostras foram compostas a partir de seis alíquotas coletadas em intervalos de 10 minutos, durante uma hora, no fluxo do processo produtivo e na linha final dos produtos, resultando em 19 pontos, anteriormente identificados na Tabela 2.

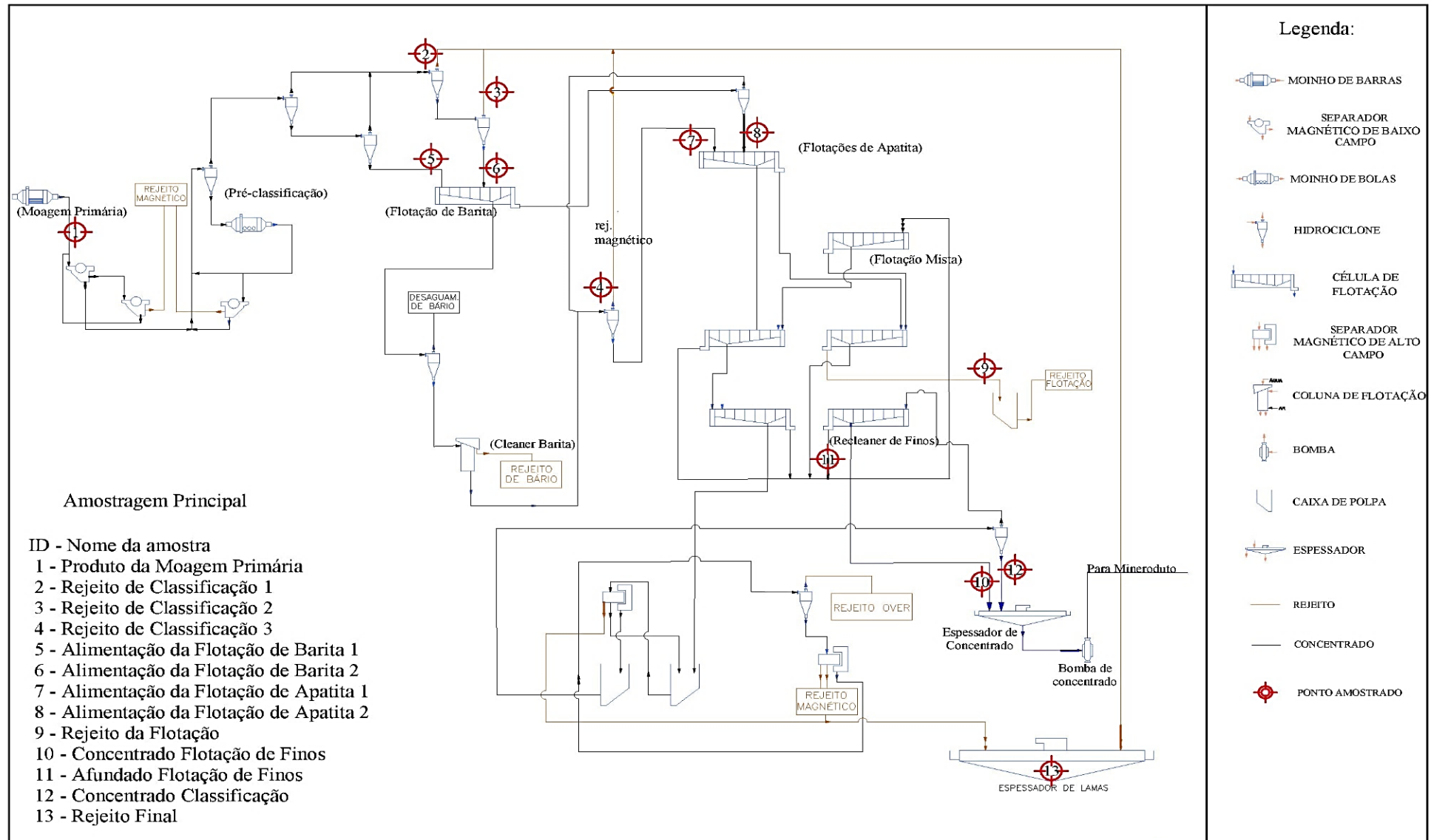
Para melhor representar a amostragem, os pontos de coleta foram marcados nos dois fluxogramas na sequência. A Figura 13 traz a amostragem realizada na usina de processamento mineral e a Figura 14 ilustra as coletas realizadas no complexo mineroquímico.

FIGURA 13. Amostragem do Complexo Mineroquímico.



Fonte: Próprio autor.

FIGURA 14. Amostragem na usina de processamento.



Fonte: Próprio autor.

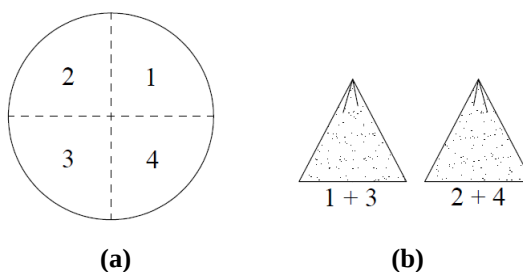
4.1.2 Preparação física das amostras

A preparação física foi realizada no laboratório físico do setor de controle de qualidade da Copebrás.

O primeiro procedimento após a coleta é o quarteamento, cujo propósito é reduzir volume amostrado sem descaracterizar a amostra. Para as amostras em polpa, utilizou-se de um quarteador rotativo de polpa e o desaguamento foi feito em filtro de pressão. Para as amostras sólidas, utilizou-se um quarteador tipo Jones. Em seguida todas as amostras foram secas em estufa à 70°C.

A partir do material seco foi feito o quarteamento de bancada, o qual consiste em formar uma pilha cônica com a amostra, subdividi-la em quatro regiões aproximadamente iguais e fazer a separação de quartos opostos (1 e 3) e (2 e 4) (Figura 15, a e b). Caso selecionado o primeiro quarto (1 e 3), descarta-se o segundo quarto (2 e 4) e vice-versa. Quando necessário dividir ainda mais a amostra, toma-se uma destas pilhas e repete-se a operação até ficar a quantidade desejada. Para este estudo, duas alíquotas foram retiradas para as análises químicas, uma alíquota para pulverização e outra com as características granulométricas naturais da amostra.

FIGURA 15. (a) Pilha cônica de quarteamento de bancada. (b) Pilhas quarteadas.



Fonte: Próprio autor.

O procedimento de pulverização foi realizado em moinho de anéis até que o material pulverizado apresentasse no mínimo 90% dos grãos passantes em peneira de 0,105mm (150#). A porção pulverizada seguiu para análises químicas de FRX e ICP-MS.

4.1.3 Distribuição granulométrica

Os ensaios de distribuição granulométrica também foram realizados no laboratório físico da Copebrás. Os ensaios seguiram a série Tyler, em peneiras com aberturas de

0,209mm (65#), 0,148mm (100#), 0,105mm (150#), 0,074mm (200#), 0,050mm (270#), 0,044mm (325#) e 0,037mm (400#).

4.1.4 Quantificação dos elementos terras raras por ICP-MS

Por se tratar de amostras com teores de ETR na ordem de mg kg^{-1} , não foram necessárias etapas de pré-concentração. A preparação das amostras e análise de quantificação dos ETR, (com exceção do Sc e Pm), foi realizada nos laboratórios da empresa SGS GEOSOL[®], a qual possui a certificação ISO 17.025.

O método de digestão das amostras pulverizadas foi a fusão alcalina e o agente fundente o metaborato de lítio, na proporção amostra/fundente de 1:10. As amostras e o fundente foram transferidos para um cadinho de grafite e aquecidas gradativamente em mufla até atingir a temperatura de 950°C.

Após completa fusão, o material foi transferido para béqueres contendo solução de ácido nítrico e ácido tartárico. Em seguida cada béquer foi transferido para uma chapa de agitação magnética a frio para a conclusão da solubilização das amostras. Após completa dissolução as amostras foram transferidas para balões volumétricos para realização da diluição padrão para análise.

A determinação dos teores de ETR foi realizada em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, modelos Nex Ion 300X e Elan DRC II, da marca Perkin Elmer[®]. De modo a garantir a qualidade dos resultados foram utilizados padrões certificados de terras raras, algumas análises em duplicata e brancos de análise.

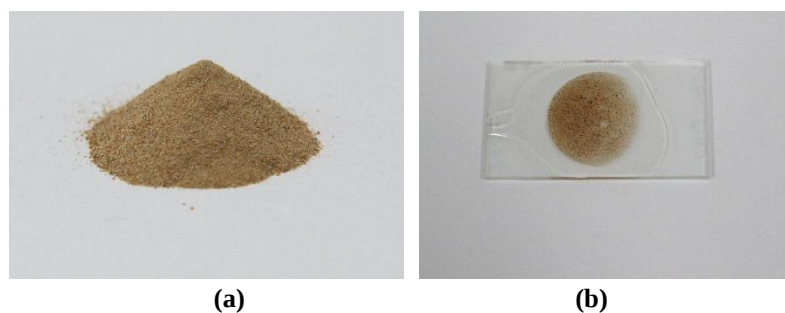
Os limites inferiores de quantificação do método foram $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Ce, La, Nd, Sm, Th e Yb, enquanto para Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Pr, Tb, Tm, U e Y foi $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$. Quanto ao limite superior de quantificação, para Ce, La, Nd, Th, U, e Y foi de $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto para Dy, Ho, Lu, Pr, Sm, Tb, Tm Yb foi de 1.000 mg kg^{-1} .

4.2 Caracterização físico-química

4.2.1 Microscopia ótica

A partir de poucas gramas das amostras dos pontos [1], [2], [3], e [15] (Tabela 2) foram preparadas lâminas delgadas impregnadas com os grãos minerais (Figura 16), para as análises microscópicas. A laminação foi realizada no Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

FIGURA 16. Material para confecção de lâminas delgadas. (a) Amostra in natura. (b) Lâmina delgada de seção polida.



Fonte: Próprio autor.

A microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral do curso de Engenharia de Minas, da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão. Para tal, foram utilizados microscópios petrográficos da marca Physis®.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI).

A análise consistiu na utilização do feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra por varredura e em pontos específicos (*spots*). A inspeção composicional foi feita por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM-IT300 (Figura 17). As análises composicionais foram realizadas pelo método de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de raios X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio. A análise foi realizada utilizando o sinal dos elétrons retroespalhados e o feixe foi operado a uma tensão de aceleração de elétrons de 15kV operado em baixo vácuo, com a amostra recoberta por carbono.

4.2.3 Microsonda eletrônica

Para análise na microsonda eletrônica, do inglês, *Electron Probe Micro-Analyzer* (EPMA), as amostras (lâminas delgadas polidas) foram recobertas com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo. As análises foram realizadas em diferentes grãos minerais de acordo com os objetivos do trabalho.

O equipamento utilizado foi uma microsonda eletrônica da marca JEOL, modelo JXA-8230, com cinco detectores de espectroscopia de dispersão de comprimento de ondas (WDS) com os cristais LDE1, LDE2, TAP, PET/L-H e LIF-L/H. Também foi utilizado para controle um detector EDS JEOL acoplado ao microscópio. As análises foram executadas sob uma condição de corrente de 15kV e 50nA com abertura de feixe de 1µm. O tempo de análise variou de 10 a 60s por elemento de acordo com a abundância esperada no mineral.

Os demais parâmetros de aquisição: elementos, cristais utilizados e suas respectivas linhas de energia estão detalhados na Tabela 3.

TABELA 3. Parâmetros de aquisição utilizados nas determinações por EPMA.

Elemento	Linha (raio-X)	Cristal	Posição do Pico (eV)	Tempo (s)	Padrão	Teor do elemento no padrão (%)
F	Ka	LDE1	84,963	10	CaF ₂	48,67
Si	Ka	TAP	77,427	10	ThSiO ₄	18,5468
Na	Ka	TAP	129,43	10	Jadeite	13,3989
P	Ka	TAP	64,952	10	A-408	41,3858
Y	La	TAP	70,073	30	YAG	57,0582
Sr	La	TAP	74,567	20	Sr_AN	3,6661
Ta	Ma	TAP	78,793	20	Ta	100
Al	Ka	TAP	90,605	20	YAG	42,9305
As	La	TAP	105,099	10	As	100
Ca	Ka	LIFL	233,561	10	Ca ₂ P ₂ O ₇	44,1448
Mn	Ka	LIFL	146,189	40	Mn_Hort	5,1262
U	Ma	PETL	125,233	60	UO ₂	100,0006
K	Ka	PETL	119,868	10	Ortoclase	16,5753
Zr	La	PETL	194,434	30	ZrSiO ₄	67,1888
Nb	La	PETL	183,352	30	Nb	100
S	Ka	PETL	172,13	30	PbS	33,4624
Th	Ma	PETL	132,546	60	ThSiO ₄	81,4628
Pb	Ma	PETL	169,287	40	XGLASS	0,7541
Ti	Ka	PETL	88,091	40	A-128	49,5914
Ba	La	LIFH	192,964	40	BaSO ₄	65,6948
La	La	LIFH	185,201	30	LaPO ₄	69,651
Ce	La	LIFH	177,94	30	CeO ₂	95,3541
V	Ka	LIFH	174,091	40	V ₂ O ₃	100,0083
Pr	Lb	LIFH	157,037	40	PrPO ₄	69,915
Nd	Lb	LIFH	150,646	40	NdPO ₄	70,3333
Sm	Lb	LIFH	138,92	50	SmPO ₄	71,0736
Fe	Ka	LIFH	134,58	30	A-128	47,4326
Gd	Lb	LIFH	128,366	50	Gd	100

Fonte: Próprio autor.

4.2.1 Fluorescência de raios X

O preparo das amostras e análises de fluorescência de raios X ocorreu nos laboratórios químicos da Copebrás.

Com a alíquota de amostra quarteada, seca e pulverizada foram confeccionadas pastilhas fundidas. As pastilhas são preparadas com 0,5 g da amostra pulverizada e 3 g de tetraborato de lítio (agente fundente), em cápsulas de alumínio. Logo após, o fundente e a amostra são transferidos para dentro de cadinhos de platina, onde a mistura é homogeneizada com auxílio de um bastão e então são adicionadas três gotas de uma solução de iodeto de potássio. Na sequência, os cadinhos são colocados em máquina de fusão. Após completa fusão e resfriamento as pastilhas são desmoldadas do cadinho e etiquetadas para as análises químicas quantitativas.

A determinação dos elementos majoritários nas amostras foi realizada por fluorescência de raios X por dispersão e comprimento de onda (WDXRF), em um espectrômetro da marca PANalytical, modelo AxiosMAX.

Os resultados reportaram os seguintes óxidos: Al_2O_3 , BaO , CaO , $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, Fe_2O_3 , MgO , MnO_2 , Nb_2O_5 , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 dada a pré-existência de curvas de calibração para estes elementos no laboratório.

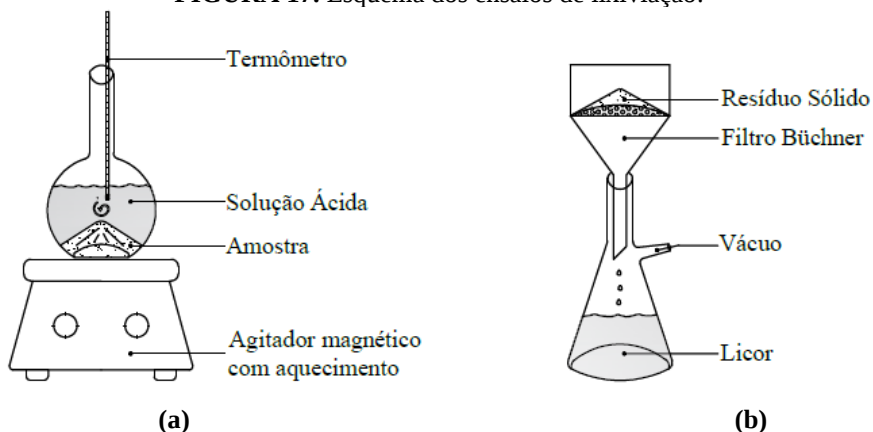
4.3 Lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados no Laboratório de Pesquisas Ambientais (LAPAM) do Programa de Pós-graduação em Química – UFG, Regional Catalão.

4.3.1 Rejeito de classificação

Primeiramente, buscou-se comparar os ácidos clorídrico e sulfúrico frente as diferentes condições de concentração e temperatura, com a finalidade de encontrar condições de alta dissolução dos elementos terras raras para cada ácido utilizado, na amostra [3] (Rejeito de classificação 2).

O tipo de configuração da lixiviação escolhida foi a lixiviação em polpa com agitação mecânica, esquema similar a sistemas empregados industrialmente. A Figura 17 apresenta um desenho esquemático da montagem do experimento em escala laboratorial.

FIGURA 17. Esquema dos ensaios de lixiviação.

Fonte: Próprio autor.

Os ensaios de lixiviação das amostras foram realizados com agentes lixiviantes ácidos grau P.A. Para cada ensaio foi pesada a quantidade de 40g de rejeito. Em um balão de reação de fundo chato, misturou-se o rejeito com a solução ácida. O sistema ficou sob agitação constante durante duas horas. A temperatura foi controlada no agitador magnético com o auxílio de um termômetro.

Ao término da reação, a polpa foi levada para filtração a vácuo. O resíduo sólido da lixiviação, retido no papel de filtro, foi lavado com aproximadamente 75 mL de água deionizada e alíquotas foram separadas para análise química.

Para ambos ácidos, foram planejados experimentos fatoriais 2^2 com triplicata do ponto central, as condições específicas de cada ensaio estão descritas antes de cada resultado, com a finalidade de facilitar a compreensão dos resultados.

4.3.2 Concentrado fosfático

A acidulação foi conduzida em esquema similar ao apresentado na Figura 17 (a), previamente apresentada. Pequenas diferenças foram inseridas ao método para simular o que acontece no processo industrial para produção de ácido fosfórico.

Inicialmente foi preparado o ambiente reacional, o qual se constituiu de um ácido de fosfórico com 28% de concentração, sendo este aquecido até a uma temperatura de 75°C. Em seguida os reagentes foram adicionados lentamente, sendo a solução de ácido sulfúrico (45%) e a solução de ácido clorídrico (20%), mantendo a agitação constante. Somente após o preparo do ambiente foram adicionadas as 50g do concentrado fosfático que ficou sob agitação e aquecimento constante de 80°C durante duas horas. No sistema de lixiviação com

ácido sulfúrico, água de reposição foi adicionada ao balão à medida que o meio reacional perdia a fluidez.

As análises químicas nos licores ácidos e resíduos foram realizadas nos Laboratórios Químicos do Setor de Controle de qualidade da Copebrás.

Tanto para a determinação do teor total de P_2O_5 no licor ácido quanto para a determinação do teor total de P_2O_5 no fosfogesso, foi aplicado o método gravimétrico do reagente QUIMOCIAC. Este método consiste na solubilização do fósforo da amostra por extração fortemente ácida (água régia) e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado.

Para a determinação de cálcio o método espectrofotométrico por absorção atômica foi utilizado. Onde a solução ácida lixiviada foi misturada em água régia, aquecida, fervida e filtrada. Logo após, adiciona-se solução de cloreto de estrôncio e água deionizada. A absorbância é medida com um espectrofotômetro de absorção atômica tanto na amostra preparada quanto no branco de análise. Os teores são calculados a partir da comparação com solução padrão de carbonato de cálcio.

A determinação de fluoretos foi realizada pela técnica potenciométrica com a utilização de eletrodo íon seletivo. O padrão utilizado como referência foi uma solução padrão de fluoreto de sódio.

Todas as metodologias de quantificação são empregadas rotineiramente nos laboratórios da indústria parceira, que possuem a acreditação da ISO 17025.

4.4 Extração por solventes

Nos ensaios de extração por solventes, também realizados no LAPAM, amostras de licores ácidos (fase aquosa) foram misturadas com diferentes extratores comerciais diluídos em querosene ou hexano (fase orgânica).

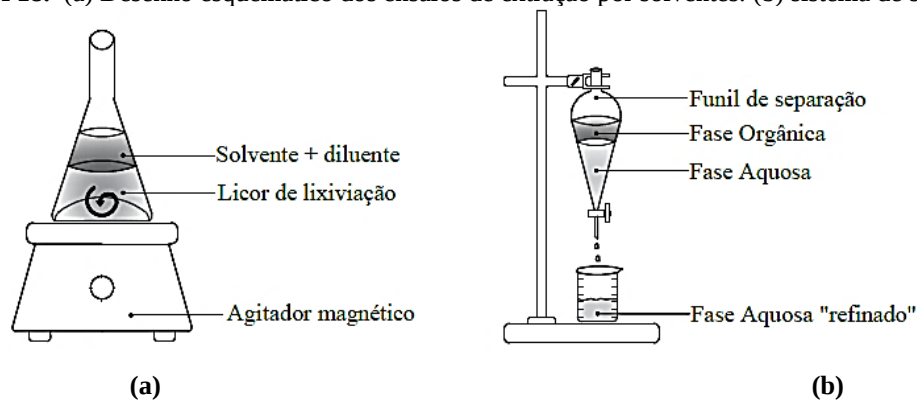
Os reagentes utilizados estão listados a seguir:

- Tributilfosfato (TBP), marca ALDRICH, pureza 97%;
- Querosene, marca SIGMA-ALDRICH, grau reagente;
- n-Hexano, marca Neon, pureza 95%;

Os experimentos de extração foram conduzidos em erlermeyers (30-250mL), de acordo com o volume dos experimentos, sob agitação magnética constante durante 20 minutos, a temperatura ambiente. A separação das fases (aquosa e orgânica) foi feita ou em

funis de separação ou por pipeta, a depender do volume do experimento. Um esquema da montagem dos ensaios é apresentado na Figura 18.

FIGURA 18. (a) Desenho esquemático dos ensaios de extração por solventes. (b) sistema de separação.



Fonte: Próprio autor.

Após a separação das fases, uma alíquota da fase aquosa e uma alíquota da fase orgânica foi encaminhada para análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) em um espectrômetro de raios X por energia dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-7000.

As análises de EDXRF foram realizadas sem vácuo, em recipiente apropriado para análises de líquidos montado com filtro de polipropileno. O equipamento foi operado a uma voltagem de 50 kV e corrente de 47 uA na varredura dos elementos do alumínio ao urânio, enquanto para os elementos do sódio ao escândio, a voltagem utilizada foi de 15 kV e a corrente de 637 uA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Assim como no tópico materiais e métodos, os resultados e discussões foram divididos nas seções amostragem exploratória e seleção de alvos (item 5.1), caracterização físico-química (item 5.2), ensaios de lixiviação (item 5.3) e ensaios de extração por solventes (item 5.4).

5.1 Amostragem exploratória e seleção de alvos

A quantificação dos ETR é essencial no início do estudo, com o objetivo de identificar a distribuição destes elementos no processo produtivo e selecionar os melhores alvos para pesquisas mais aplicadas, visto que informações acerca das quantidades de ETR presentes nestes materiais se encontram pulverizadas na literatura, insuficientes e grande parte em trabalhos mais antigos, os quais não dispunham da tecnologia dos equipamentos atuais.

Os resultados dos teores de ETR dos pontos analisados são apresentados na Tabela 4. Como pode ser verificado, o elemento mais abundante é o Ce (2.149,3 a 9.964,0 mg kg⁻¹), seguido por La (741,70 a 4.841,30 mg kg⁻¹), Nd (753,20 a 3.703,20 mg kg⁻¹) e Pr (200,51 a >1.000 mg kg⁻¹), enquanto os elementos com mais baixa concentração, são Yb (2,35 a 8,50 mg kg⁻¹), Tm (0,59 a 1,95 mg kg⁻¹) e Lu (0,23 a 0,97 mg kg⁻¹). Os valores mais elevados de ETR foram encontrados nos pontos [3] (Rejeito de classificação 2) e [11] (Afundado da flotação de finos), enquanto os menores valores nas amostras [17] (TSP) e [18] (Fosfogesso).

As duas amostras com maior concentração de ETR apresentaram teor de Pr superior ao limite de quantificação do método (1.000 mg kg⁻¹). Assim, para sua precisa quantificação outro método deve ser aplicado.

Ainda, pelos resultados da Tabela 4, se constatou que os ETR estão disseminados em todas as etapas do processo produtivo estudado, incluindo matéria-prima, produtos e rejeitos. Esta disseminação está relacionada com a baixa seletividade do processo frente às características dos minerais que contém ETR.

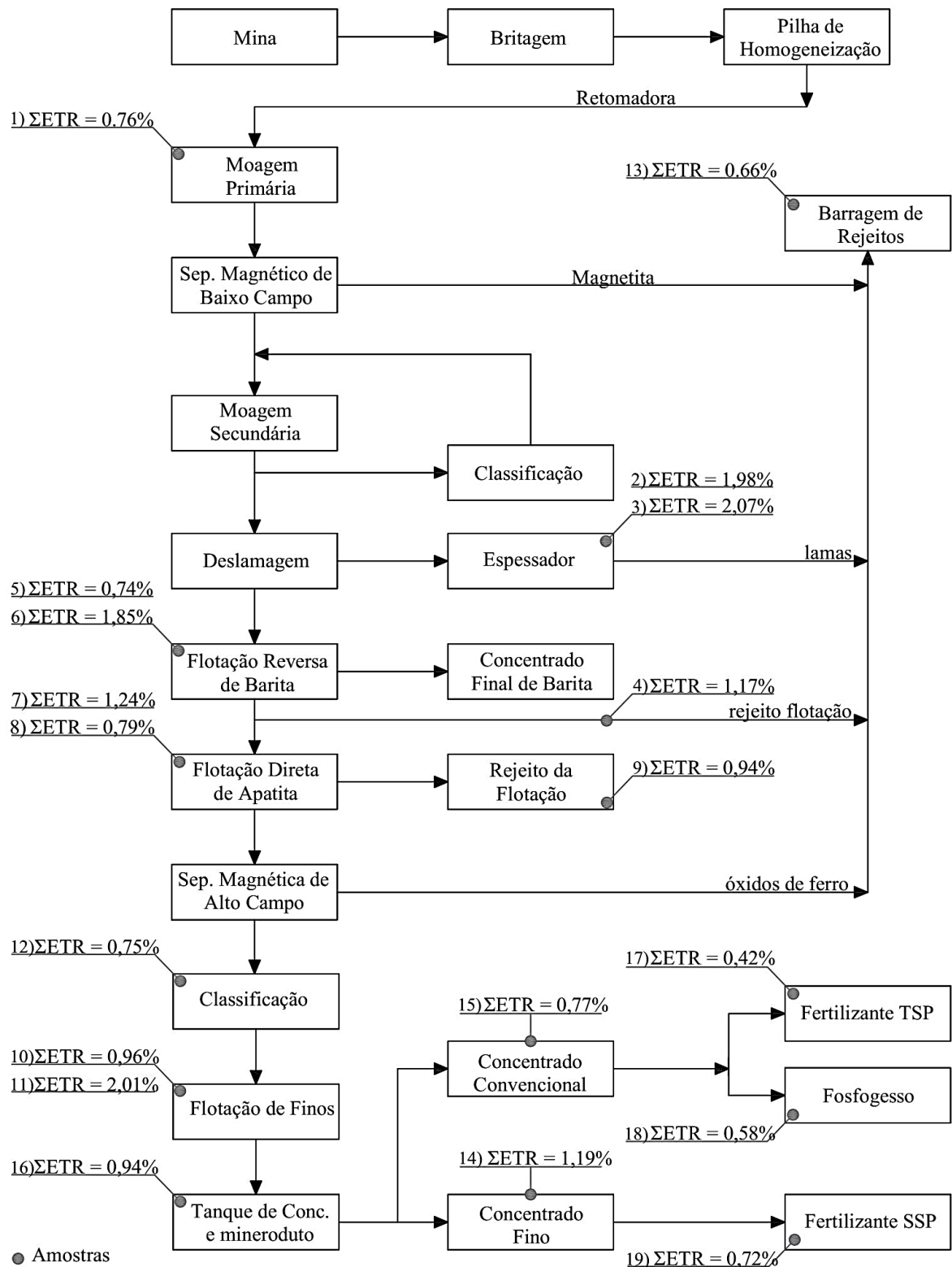
Referindo-se aos quantitativos de urânio (U) e tório (Th), a menor concentração de U foi determinada no ponto [18] (Fosfogesso) (13,12 mg kg⁻¹) e a menor concentração de Th no ponto [17] (TSP) (89,70 mg kg⁻¹). Já as maiores concentrações de U foram detectadas no ponto [11] (Afundado da flotação de finos) e no ponto [3] (Rejeito de classificação 2) (281,26 e 271,58 mg kg⁻¹ respectivamente). Para Th os maiores valores foram detectados nos pontos [2 e 3] (Rejeitos de classificação 1 e 2) (738,40 e 812,70 mg kg⁻¹, respectivamente).

TABELA 4. Teores de ETR nos pontos analisados.

ID	Ponto	Ce mg kg ⁻¹	La mg kg ⁻¹	Nd mg kg ⁻¹	Pr mg kg ⁻¹	Sm mg kg ⁻¹	Y mg kg ⁻¹	Gd mg kg ⁻¹	Eu mg kg ⁻¹	Dy mg kg ⁻¹	Tb mg kg ⁻¹	Er mg kg ⁻¹	Ho mg kg ⁻¹	Yb mg kg ⁻¹	Tm mg kg ⁻¹	Lu mg kg ⁻¹	U mg kg ⁻¹	Th mg kg ⁻¹	ΣETR mg kg ⁻¹
1	Moagem Primária	3552,40	1760,60	1398,60	397,29	192,80	116,61	108,22	47,28	43,31	10,95	9,71	5,54	3,80	0,84	0,47	151,24	311,90	7648,42
2	Rejeito de Classificação 1	9611,50	4449,70	3454,70	986,78	479,70	258,98	258,46	115,97	97,23	25,75	20,45	11,82	8,20	1,87	0,87	259,76	738,40	19781,98
3	Rejeito de Classificação 2	9964,00	4729,40	3703,20	>1000	510,90	267,2	270,11	125,59	102,53	27,53	20,75	12,48	8,50	1,95	0,97	271,58	812,70	20745,11
4	Rejeito de Classificação 3	5546,20	2627,60	2124,00	608,88	288,90	158,57	154,33	70,00	59,30	15,71	12,05	7,38	4,80	1,11	0,52	214,53	443,90	11679,35
5	Alim. Flotação Barita 1	3415,50	1680,80	1364,20	387,95	190,50	119,4	109,63	47,56	43,800	11,18	9,15	5,52	3,90	0,89	0,45	169,64	295,50	7390,43
6	Alim. Flotação Barita 2 (análise em replicata)	8709,80 ± 0,99	4522,10 ± 30,10	3226,70 ± 17,50	937,36 ± 6,88	432,55 ± 0,35	220,22 ± 3,59	229,05 ± 4,68	104,01 ± 0,24	83,84 ± 0,22	22,65 ± 0,16	17,55 ± 0,02	10,44 ± 0,04	6,05 ± 0,07	1,54 ± 0,03	0,71 ± 0,01	241,02 ± 2,31	604,55 ± 9,4	18524,57 ± 64,87
7	Alim. Flotação Apatita 1	5867,80	2912,00	2232,40	650,07	301,80	153,21	161,2	71,58	58,81	15,89	12,17	7,21	4,70	1,11	0,49	220,28	430,20	12450,44
8	Alim. Flotação Apatita 2	3672,50	1786,50	1449,20	406,01	202,30	122,32	116,79	49,13	45,59	11,73	9,61	5,79	3,90	0,88	0,43	175,37	304,00	7882,68
9	Rejeito da Flotação	4545,70	2327,70	1551,10	466,68	196,20	100,38	102,69	47,57	40,48	10,60	9,02	4,95	3,50	0,80	0,37	189,39	549,80	9407,74
10	Conc. Flotação de Finos (análise em replicata)	4387,10 ± 74,30	2093,10 ± 25,20	1880,30 ± 27,20	516,62 ± 4,01	259,35 ± 5,30	159,2 ± 3,38	150,17 ± 3,14	63,82 ± 1,99	56,27 ± 0,88	15,07 ± 0,37	11,71 ± 0,35	6,96 ± 0,14	4,60 ± 0,14	1,05 ± 0,03	0,51 ± 0,02	219,21 ± 4,33	217,10 ± 3,82	9605,83 ± 146,45
11	Afundado Flotação Finos	9354,80	4841,30	3652,90	>1000	488,00	240,42	258,03	115,66	91,60	25,07	18,23	10,98	6,60	1,64	0,77	281,26	658,60	20106,00
12	Conc. Classificação	3319,50	1591,80	1526,40	408,3	217,90	149,36	129,95	54,43	51,22	13,17	10,91	6,66	4,30	0,95	0,49	179,34	156,40	7485,34
13	Rejeito Final	3098,20	1538,80	1163,80	344,06	156,10	92,23	84,14	38,04	34,46	8,75	8,16	4,57	3,50	0,73	0,40	144,31	426,20	6575,94
14	Concentrado Fino	5417,50	2755,10	2249,80	631,33	299,00	180,59	169,72	72,94	62,85	16,82	13,91	8,07	5,50	1,18	0,59	205,72	267,10	11884,9
15	Conc. convencional	3409,90	1636,90	1581,30	426,71	227,00	158,34	136,05	57,06	53,12	13,76	11,62	6,81	4,20	1,03	0,48	181,74	152,50	7724,28
16	Conc. Mineroduto	4209,60	2101,60	1834,60	506,52	253,20	166,74	148,42	62,82	57,04	14,91	12,43	7,28	4,90	1,16	0,53	171,2	168,40	9381,75
17	Fertilizante TSP	2149,30	741,70	753,20	200,51	115,10	101,33	76,10	29,84	33,24	8,16	8,26	4,57	4,40	0,84	0,51	194,84	89,70	4227,06
18	Fosfogesso (análise em replicata)	2384,20 ± 0,85	1379,20 ± 0,21	1315,00 ± 2,12	305,44 ± 3,12	154,90 ± 2,97	97,14 ± 0,04	86,90 ± 0,21	38,92 ± 0,44	34,70 ± 0,59	8,92 ± 0,20	7,01 ± 0,54	4,28 ± 0,23	2,35 ± 0,07	0,59 ± 0,04	0,23 ± 0,01	13,12 ± 0,113	121,45 ± 1,2	5819,78 ± 11,62
19	Fertilizante SSP	3240,40	1667,60	1382,20	388,62	184,30	115,55	106,51	46,09	39,82	10,59	8,13	5,02	3,40	0,73	0,36	125,42	149,40	7199,32

Para melhor representação dos resultados os valores totais de ETR (Σ ETR) foram convertidos em porcentagem (%) e inseridos no fluxograma simplificado do processo produtivo. A Figura 19 ilustra estes resultados.

FIGURA 19. Fluxograma do processo estudado e respectivo teor de ETR.



Fonte: Próprio autor.

No início do processamento, o ponto [1] (Produto da moagem primária) foi coletado e a soma de ETR quantificada na ordem de 0,76%. Considerando que a alimentação da usina estudada é feita com aproximadamente 420 toneladas por hora, sem considerar a disponibilidade da usina, aproximadamente 25 mil toneladas de ETR estão sendo disseminadas nos produtos, subprodutos e rejeitos anualmente.

Após as etapas de moagem primária, de separação magnética de baixo campo e de moagem secundária foram coletados dois rejeitos nas baterias de classificação responsáveis pela deslamagem do material: o ponto [2] (Rejeito de classificação 1) e o ponto [3] (Rejeito de classificação 2), que apresentaram somatório de ETR no valor de 1,98% e 2,07%, respectivamente. Isto indica que o processo pré-concentrou ETR nestas duas etapas, visto que os conteúdos totais nos rejeitos foram superiores ao alimentado na usina.

Continuando o processo, no sistema de flotação, que primeiro retira o mineral barita, este possui dois fluxos de material de alimentação. Logo, amostrou-se o ponto [5] (Alimentação da flotação de barita 1) e o ponto [6] (Alimentação da flotação de barita 2), que apresentaram um somatório de ETR de 0,74% e 1,85%, respectivamente. Ainda, no ponto [6] (Alimentação da flotação de barita 2) também ocorreu pré-concentração de ETR.

Antes da flotação da apatita há formação de rejeito. Este é o ponto [4] (Rejeito de classificação 3), o qual apresentou teor de ETR no valor de 1,17%.

Na sequência, ocorre a flotação de apatita, que também é alimentada por dois fluxos de polpa: o ponto [7] (Alimentação da flotação de apatita 1) e ponto [8] (Alimentação da flotação de apatita 2), com somatório de ETR na ordem de 1,24% e 0,79%, respectivamente. O rejeito da flotação de apatita também foi coletado, ponto [9], e quantificado com 0,94%.

Na flotação de apatita dois concentrados foram coletados, um resultante da flotação de finos (ponto [10]) com teor de ETR da ordem de 0,96% e outro que passou por classificação após as etapas de flotação (ponto [12]) com teor de ETR da ordem de 0,75%. Ainda, na flotação de finos, o afundado da célula de flotação de finos foi analisado e denominado ponto [11] (Afundado da flotação de finos), com teor de ETR da ordem de 2,01%.

O concentrado apatítico, que é a junção dos pontos [10] e [12] é conduzido por dutovia até o complexo mineroquímico. Esta mistura de concentrados é o ponto [16] (Concentrado mineroduto), com teor de ETR da ordem de 0,94%.

No complexo mineroquímico ocorre classificação granulométrica, separando e formando os pontos [14] (Concentrado fino) com teor de ETR da ordem de 1,19% e o ponto [15] (Concentrado convencional) com teor de ETR da ordem de 0,77%. Nesta etapa é possível avaliar o impacto da granulometria da amostra na concentração de ETR.

A partir destas matérias-primas concentradas (pontos [14] e [15]) é que são produzidos os demais produtos, como o ácido fosfórico, fertilizantes e o fosfogesso.

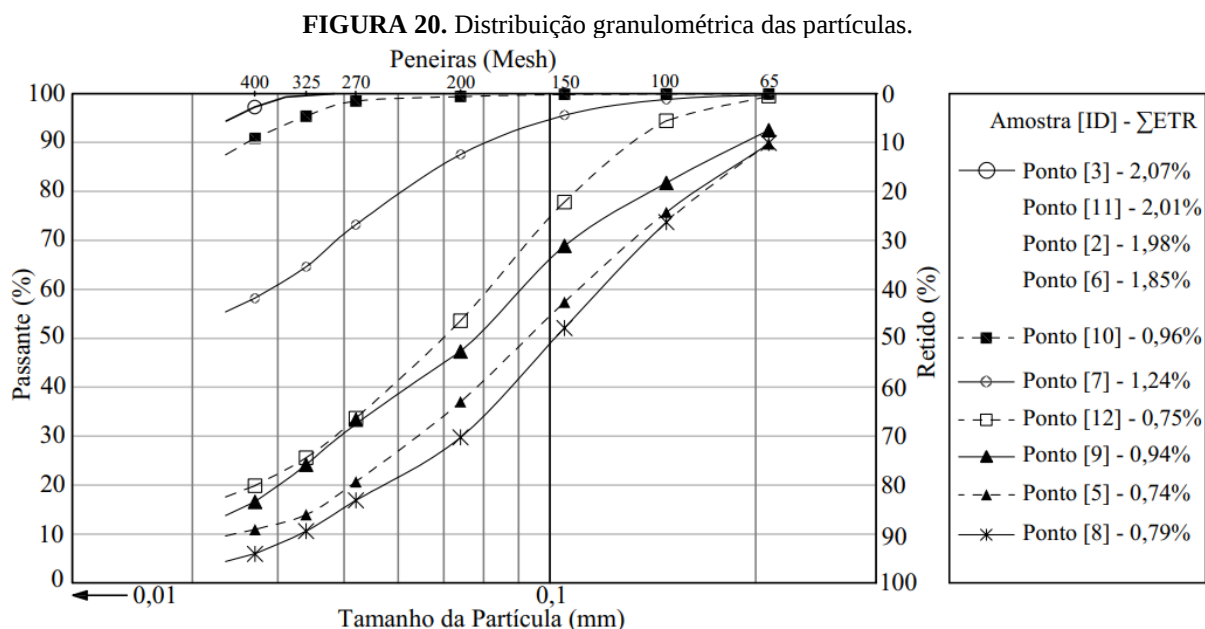
Mesmo em concentrações baixas os ETR também estão presentes nos produtos: ponto [17] (TSP) com teor de ETR da ordem de 0,42%; ponto [18] (Fosfogesso) com teor de ETR da ordem de 0,58%; e ponto [19] (SSP) com teor de ETR da ordem de 0,72%.

Por fim, os rejeitos do processo são depositados na barragem de rejeitos, o ponto [13] (Rejeito final) apresentou teor de ETR da ordem de 0,66%, valor inferior a todas as etapas amostradas. Este fato pode ser explicado pela diluição do rejeito, visto que ele é composto de fluxos distintos, com teores de ETR diferentes.

Dada a influência da granulometria na pré-concentração de ETR visualizada nos pontos [14], [15] e [16], foram realizados ensaios de distribuição granulométrica, cujos resultados estão na sequência.

5.1.1 Distribuição granulométrica

Buscando verificar a influência do tamanho das partículas nas concentrações de ETR, foram realizados ensaios de distribuição granulométrica (Figura 20).



Fonte: Próprio autor.

De todas as amostras, quatro possuem mais de 95% de grãos com granulometria inferior a 37 μ m (passantes na peneira de 400#). Essas amostras são as seguintes: ponto [11] (Afundado da flotação de finos), ponto [2] (Rejeito de classificação 1), ponto [3] (Rejeito de

Classificação 2) e ponto [6] (Alimentação da flotação de barita 2). Comparando a granulometria com os seus respectivos teores de ETR, percebe-se que estas são as mais concentradas dentro do conjunto amostrado, com teores variando de 1,85% a 2,07%.

Para as demais amostras, que possuem quantidades menores de material fino, os teores de ETR decrescem, concluindo que a quantidade de finos do material está diretamente relacionada à concentração de ETR. No entanto, este não é o único fator que influencia a pré-concentração dos ETR no processo produtivo.

5.1.2 Seleção de alvos

As amostras selecionadas para uma caracterização mais precisa, em virtude do potencial para recuperação de elementos terras raras estão listadas na Tabela 5, a seguir.

TABELA 5. Amostras selecionadas para caracterização.

ID	Nome da Amostra	Σ ETR (mg kg ⁻¹)	Σ ETR (%)
1	Produto da moagem primária	7.648,42	0,76
2	Rejeito de classificação 1	19.781,9	1,98
3	Rejeito de classificação 2	20.745,11	2,01
15	Concentrado convencional	7.724,28	0,77

Fonte: Próprio autor.

O ponto [1] Produto da moagem primária foi selecionado com a única finalidade de caracterização por se tratar de uma amostra de alimentação da usina, portanto, representa todas as outras amostras do estudo, visto que suas frações compõem as demais amostras de acordo com a separação físico-química ditada pelas operações unitárias na usina.

Visando a recuperação dos ETR, os pontos [2] e [3], rejeitos de classificação, se configuram como os mais interessantes, pois são materiais que, por hora, não possuem finalidade, mas que apresentaram teores consideráveis de terras raras.

Na perspectiva dos produtos, se vislumbra o potencial no concentrado, ponto[1] (Concentrado convencional), em virtude dos inúmeros exemplos encontrados na literatura sobre recuperação de ETR em concentrados apatíticos. Contudo, qualquer ação de intervenção para recuperação de sub-produtos neste ponto pode implicar em eventuais modificações no processamento químico da produção de fertilizantes. Logo, as amostras dos concentrados tiveram prioridade secundária no presente estudo frente aos rejeitos, onde uma análise mais aprofundada foi realizada.

5.2 Caracterização físico-química

A alta complexidade dos minérios, devido a uma grande variedade mineralógica existente, exige estudos aprofundados e tecnologia específica para viabilizar o aproveitamento dos ETR do Complexo Catalão I.

A caracterização foi realizada para as quatro amostras selecionadas (Tabela 5). O emprego das técnicas de caracterização foi determinado em função das características das amostras.

5.2.1 Produto da moagem primária

O ponto [1] (Produto da moagem primária), no conjunto amostrado, é o ponto com maior granulometria. Por ser um material que passou apenas por operações unitárias de moagem na linha inicial do processamento, representa o minério que alimenta a usina e que origina todos os outros pontos coletados.

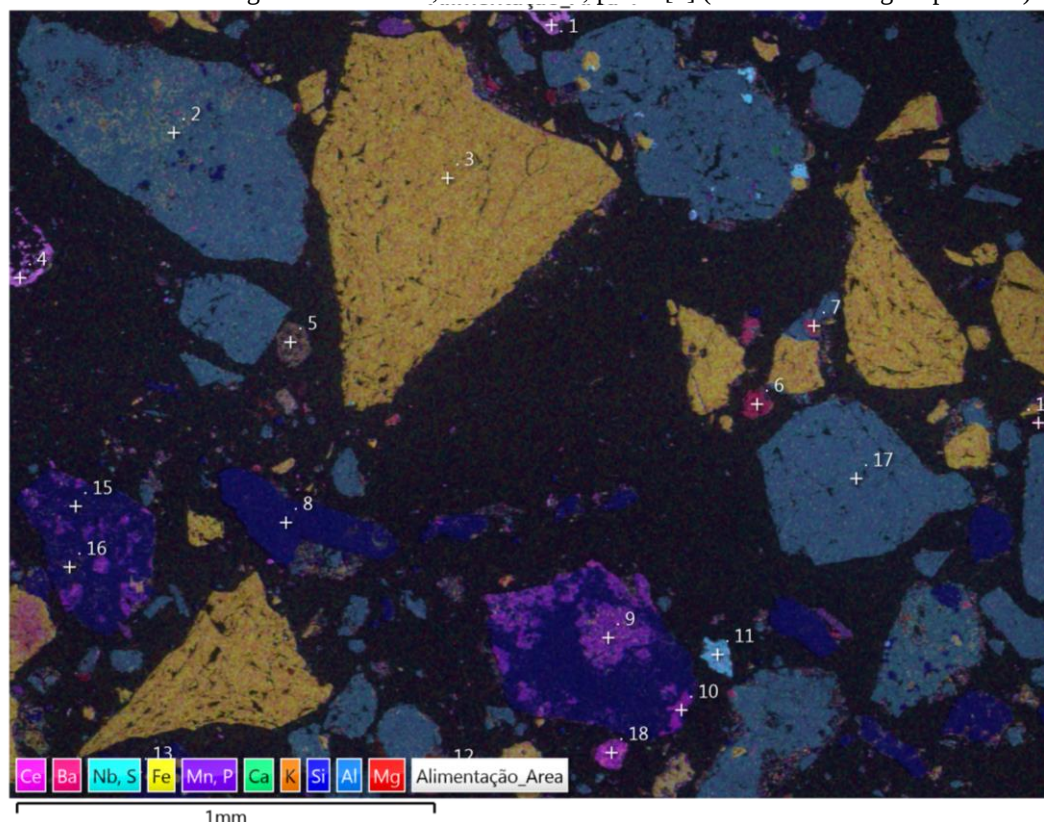
A fim de complementar os resultados quantitativos elementares da amostra, foi realizada a fluorescência de raios X, onde os principais elementos em óxidos foram quantificados (Tabela 6).

TABELA 6. Principais óxidos do ponto [1] (Produto da moagem primária), quantificados por WDXRF.

ID	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂
1	0,25	13,67	42,66	11,95	0,95	0,75	18,12	1,37	1,33	2,67	0,69

Fonte: Próprio autor.

A caracterização realizada por microscopia eletrônica de varredura resultou na micrografia MEV/EDS criada a partir do sinal dos elétrons retroespalhados (BSE) (Figura 21).

FIGURA 21. Micrografia MEV/EDS, sinal de BSE, ponto [1] (Produto da moagem primária).

Fonte: Próprio autor.

A imagem em tons de cinza, mapa composicional e espectros de análises químicas qualitativas pontuais por EDS referentes à Figura 21 podem ser consultados no Apêndice A deste trabalho. Os contrastes nos tons de cinza na imagem refletem a diferença de números atômicos dos elementos nos grãos, enquanto na composição colorida para cada elemento é atribuída uma cor.

. A interpretação deste conjunto de dados resultou na Tabela 7, onde foram identificados os prováveis minerais presentes nas amostras.

TABELA 7. Prováveis minerais identificados por MEV/EDS no ponto [1] (Produto da moagem primária).

Mineral	Fórmula Geral	Locais
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	2, 17
Óxidos de Titânio	TiO_2 , FeTiO_3 , CaTiSiO_5	6, 7, 14
Óxidos de Ferro	Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3	3, 12
Quartzo	SiO_2	8, 156
Barita	BaSO_4	1, 54
Monazita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$	9, 18
Bário Pirocloro	$(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$	11
Hollandita	$\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$	10
Não identificados	-	5, 13, 16

Nas imagens de microscopia o único mineral de ETR identificado foi a monazita ((Ce,La,Nd,Th)PO₄), que é um fosfato de elementos terras raras. As demais fases minerais identificadas, podem conter ETR incorporados à estrutura do mineral ou simplesmente não conter.

Nos depósitos do Complexo Carbonatítico de Catalão I, além da monazita, os ETR ocorrem também associados aos minerais de fosfato (apatita e fosfatos secundários), de titânio (anatásio) e de nióbio (pirocloros) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

As apatitas, por exemplo, são fosfatos de cálcio que sofrem substituições catiônicas com os ETR. Segundo Toledo (2002) são minerais cuja fórmula química geral é $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, onde $M = Ca^{+}$ que pode ser substituído por alguns cátions como (Na^{+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sc^{2+} , ETR^{3+}), $X = P$, que pode ser substituído por alguns ânions como (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} , UO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , SiO_4^{4-}) e $Z = F^{-}$, OH^{-} ou Cl^{-} .

Portanto, independentemente da presença de sinal dos ETR nos espectros, sabe-se que nos minerais identificados na Tabela 7, além das monazitas, é possível encontrar ETR em minerais como a apatita, os óxidos de titânio e pirocloros.

Dada a característica de granulometria grosseira da amostra foi realizada a captura de fotografias dos grãos minerais individuais no microscópio petrográfico. Os minerais fotografados com aumento de 50 vezes, se encontram no Apêndice B, dentre eles os minerais identificados na Figura 21, além de fotografias individuais de apatitas, dolomitas, minerais micáceos e óxidos de ferro.

5.2.2 Concentrado convencional

O ponto [14] (Concentrado convencional) é a matéria-prima utilizada na fabricação dos fertilizantes fosfatados e é composto, majoritariamente, por apatita. No concentrado também estão presentes outros minerais que não possuem finalidade econômica, cuja composição elementar pode ser incorporada aos fertilizantes.

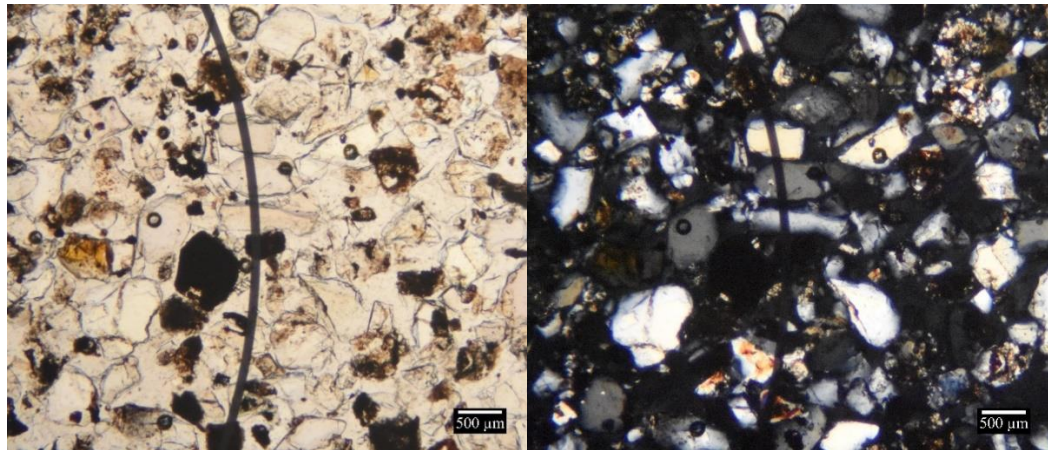
Os resultados de fluorescência de raios X se encontram na Tabela 8, a seguir.

TABELA 8. Principais óxidos do ponto [14] (Concentrado convencional), quantificados por WDXRF.

ID	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂
14	0,18	35,87	3,23	2,97	0,58	0,5	48,79	0,41	1,36	-	-

No microscópio petrográfico (Figura 22, a.), as apatitas, sob luz natural são os minerais translúcidos. As manchas opacas geralmente são óxidos de Fe ou Ti.

FIGURA 22. Fotografia dos grãos minerais da amostra [15] tirada em microscópio petrográfico. (a) Sob luz natural. (b) Com analisadores cruzados.



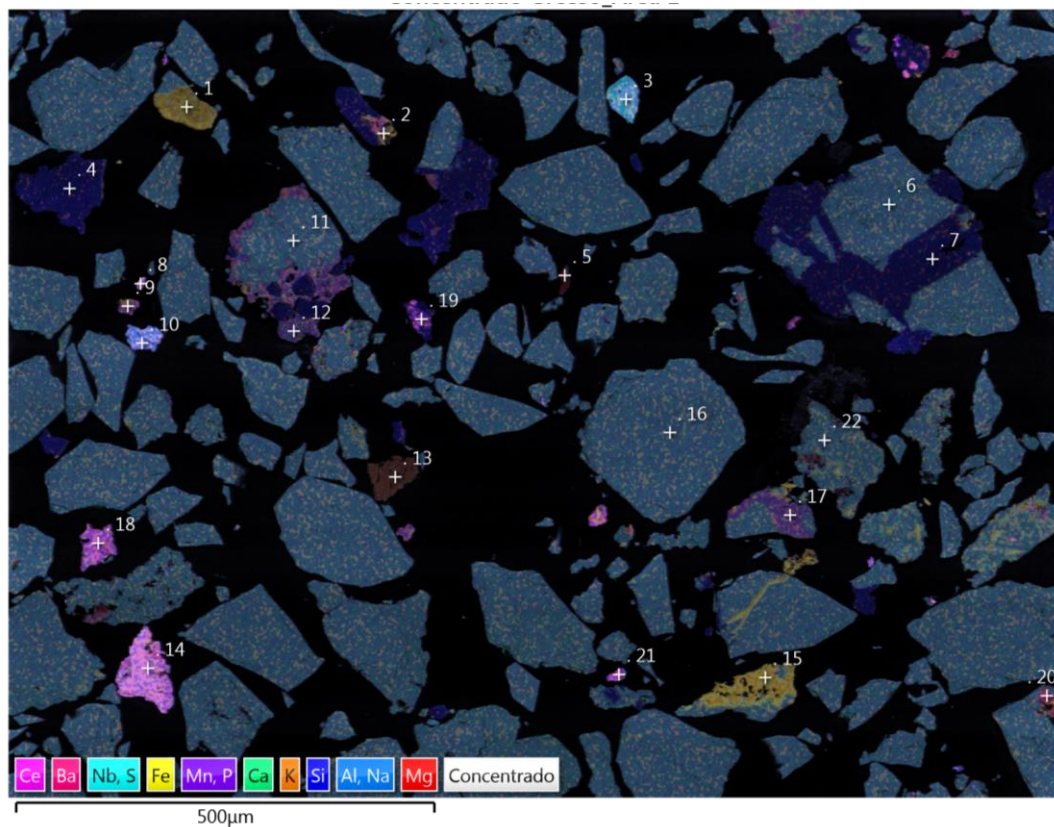
(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

Micrografias do concentrado convencional também foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o sinal dos elétrons retroespalhados e detecção por EDS (Figura 23).

FIGURA 23. Micrografia MEV/EDS, sinal de BSE, ponto [15] (Concentrado convencional).



Fonte: Próprio autor.

Na fotografia e micrografia do concentrado convencional fica evidente a maior homogeneidade de fases do concentrado comparado ao produto da moagem primária, justamente o que se espera de um processo de beneficiamento de rocha fosfática: um concentrado rico em apatitas e com uma pequena quantidade de contaminantes.

O mapa composicional e espectros de análises químicas pontuais por EDS da micrografia da Figura 23 podem ser consultados neste trabalho no Apêndice C. A interpretação deste conjunto de dados resultou na Tabela 9, onde foram identificados os prováveis minerais presentes na amostra.

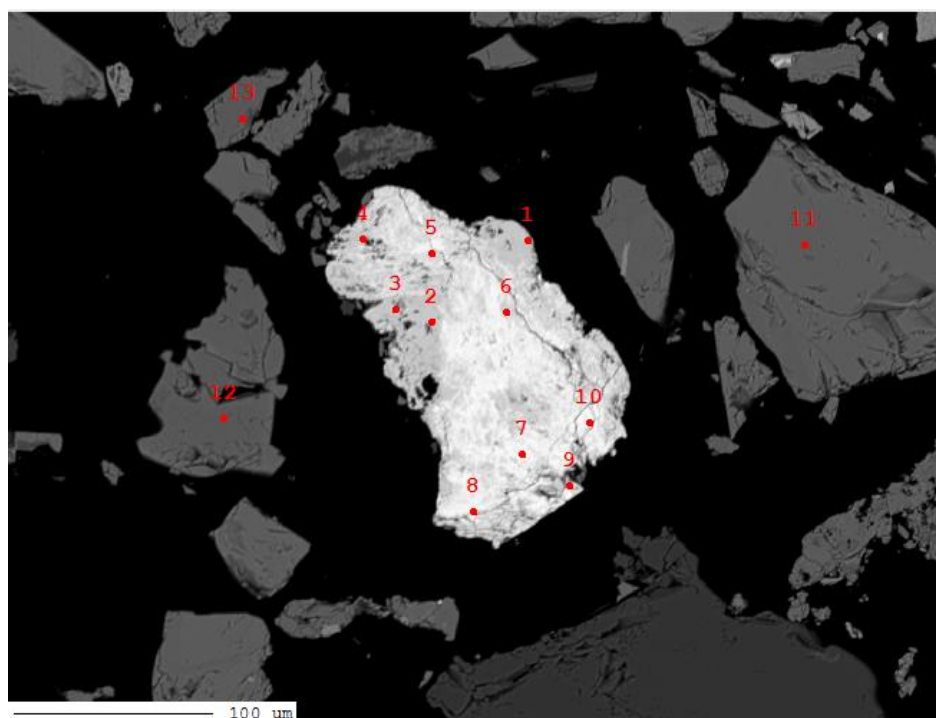
TABELA 9. Prováveis minerais identificados por MEV/EDS no ponto [15] (Concentrado convencional).

Mineral	Fórmula Geral	Locais
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	6, 11, 16,
Óxidos de Titânio	TiO_2 , FeTiO_3 , CaTiO_3 ...	20
Óxidos de Fe	Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3	1
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	13
Quartzo	SiO_2	4, 7
Barita	BaSO_4	8, 14
Badeleíta	ZrO_2	10
Monazita	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$	18, 21
Gorceixita	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$	9, 12, 17, 19
Vemiculita	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{++}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4 \bullet_{10}(\text{OH})_2 4(\text{H}_2\text{O})$	5
Bário-pirocloro	$(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_7$	3, 22
Não identificados		2

Assim como no produto de moagem primária, os resultados apontaram uma grande variedade de fases na amostra e indicaram monazita, gorceixita, apatita, bário pirocloro e os óxidos de titânio como principais fontes de ETR no concentrado.

Além da microscopia eletrônica de varredura foram realizadas análises de microsonda eletrônica, com a finalidade de quantificar os ETR incorporados à estrutura dos fosfatos do concentrado. A Figura 24, a seguir, é a micrografia de uma monazita, do concentrado convencional, rodeada por apatitas. Os pontos enumerados representam cada análise pontual WDS realizada pela microsonda.

FIGURA 24. Micrografia EPMA, sinal de BSE, locais por WDS, ponto [15] (Concentrado convencional).



Fonte: Próprio autor.

A quantificação dos óxidos para cada ponto da imagem, a partir de calibração específica para fosfatos, se encontra nas Tabelas 10 e 11. Os pontos não inseridos nas tabelas foram aqueles com baixo fechamento percentual, fenômeno que ocorre quando os resultados não refletem a proporção elementar da composição do mineral ou quando elementos majoritários nas amostras não são quantificados, subquantificados ou superquantificados.

Dois grãos de apatita foram quantificados (Tabela 10). Em um deles a soma de óxidos terras raras (ΣOTR) é de 0,58%, no outro 0,06%. As variações nos teores de ETR nas apatitas são normais entre um grão e outro. Os teores de tório e urânio quantificados nestes grãos foram praticamente nulos. Esta quantificação reforça a importância das apatitas no transporte de terras raras para os produtos da indústria de fertilizantes, em função da sua abundância.

TABELA 10. Teores (%) dos óxidos das apatitas do ponto [15] (Concentrado convencional).

	Local 11	Local 13
CaO	54,24	55,39
P₂O₅	40,33	37,77
F	1,33	3,05
FeO	0,01	0,38
SrO	1,05	0,08
BaO	0,02	0,07
Al₂O₃	0,00	0,03
SO₃	0,03	0,03
Nb₂O₅	0,03	0,02
Ce₂O₃	0,35	0,02
La₂O₃	0,11	0,02
V₂O₃	0,00	0,02
Gd₂O₃	0,00	0,02
ThO₂	0,01	0,01
Na₂O	0,14	0,01
MnO	0,01	0,01
UO₂	0,00	0,01
TiO₂	0,00	0,01
Pr₂O₃	0,04	0,00
Nd₂O₃	0,08	0,00
Total	97,24	95,68
Soma OTR	0,58	0,06

Na tabela 11, consta a quantificação de vários pontos em um mesmo cristal de monazita (Figura 24), a média do grão foi calculada na última coluna da tabela.

A monazita quantificada é uma monazita cérica, dado o ETR mais abundante ser o cério ($\text{Ce}_2\text{O}_3 = 29,15\%$). A soma média dos óxidos de terras raras (ΣOTR) da monazita da amostra é de 58,92%, representando o mineral com maior quantidade destes elementos na amostra. Tratando-se dos óxidos de urânio e os óxidos de tório nas monazitas, os teores determinados foram 0,13% para UO_2 e 0,01% para ThO_2 .

TABELA 11. Teor dos óxidos (%) da monazita do ponto [15] (Concentrado convencional).

	Local 1	Local 4	Local 5	Local 6	Local 7	Local 8	Média
Ce₂O₃	21,25	31,59	36,36	31,50	23,50	30,72	29,15
P₂O₅	27,90	24,25	22,03	23,60	20,16	18,68	22,77
La₂O₃	22,97	17,57	18,84	19,72	34,64	28,34	23,68
CaO	9,11	7,87	6,51	7,24	3,18	3,81	6,29
Nd₂O₃	3,69	3,37	3,39	3,46	6,20	4,69	4,13
BaO	3,09	3,09	2,59	2,68	0,86	1,33	2,27
Pr₂O₃	1,79	1,66	1,67	1,62	2,66	2,16	1,93
F	0,22	0,55	0,83	0,44	0,33	1,13	0,58
SrO	1,01	0,82	0,63	0,76	0,26	0,42	0,65
PbO	0,37	0,35	0,40	0,39	0,14	0,28	0,32
FeO	0,26	0,69	0,33	0,60	0,00	0,00	0,31
UO₂	0,27	0,16	0,18	0,14	0,04	0,03	0,13
MnO	0,64	0,27	0,14	0,12	0,00	0,00	0,20
Al₂O₃	0,10	0,09	0,12	0,09	0,04	0,08	0,09
SiO₂	0,04	0,04	0,05	0,05	0,19	0,24	0,10
K₂O	0,03	0,05	0,04	0,04	0,01	0,03	0,03
SO₃	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04
Nb₂O₅	0,00	0,02	0,03	0,00	0,03	0,01	0,01
V₂O₃	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Na₂O	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
Gd₂O₃	0,02	0,01	0,00	0,05	0,08	0,01	0,03
ThO₂	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Total	92,67	92,30	93,84	92,35	92,21	91,51	92,48
Soma OTR	49,71	54,19	60,26	56,34	67,09	65,91	58,92

5.2.3 Rejeito de classificação 1

Os rejeitos de classificação, tanto o ponto [2] (Rejeito de classificação 1) quanto o ponto [3] (Rejeito de classificação 2), possuem granulometria extremamente fina, 95% dos grãos inferiores a 38µm (400#). Essa característica interferiu na utilização das técnicas de microscopia. Na microsonda eletrônica os grãos muito pequenos em relação ao feixe de elétrons do equipamento impossibilitaram a análise. Já no microscópio petrográfico, não houve aumento suficiente para obtenção de boas fotografias.

Abaixo, tem-se a Tabela 12, com os resultados quantitativos de fluorescência de raios X para o ponto [2] (Rejeito de classificação 1).

TABELA 12. Principais óxidos do ponto [2] (Rejeito de classificação 1), quantificados por WDXRF.

ID	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂
2	0,68	14,76	36,59	10,66	1,32	2,24	16,23	1,01	1,1	1,7	2,37

5.2.4 Rejeito de classificação 2

A Tabela 13 apresenta os resultados de fluorescência de raios X para o ponto [3] (Rejeito de classificação 2).

TABELA 13. Principais óxidos do ponto [3] (Rejeito de classificação 2), quantificados por WDXRF.

ID	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂
3	0,66	15,45	34,87	11	1,33	1,96	17,34	1,01	1,12	1,71	2,22

Pelas análises WDXRF, nota-se que os dois rejeitos de classificação (1 e 2) são amostras muito similares. Para os ensaios de lixiviação e extração por solventes se optou por trabalhar apenas com o ponto [3] (Rejeito de classificação 2), o qual possui um teor de ETR ligeiramente superior. Para esses ensaios uma amostra de 5kg foi coletada na unidade industrial e neste rejeito uma análise multielementar por ICP-MS e ICP-OS foi realizada, fornecendo assim informações acerca de sua composição total. As Tabelas 14 e 15 apresentam estes resultados.

TABELA 14. Quantificação multielementar por ICP-OS, ponto [3] (Rejeito de classificação 2).

Óxido ou Elemento	Unidade	Valor
Fe ₂ O ₃	%	28,4
SiO ₂	%	22,41
CaO	%	16,02
Al ₂ O ₃	%	2,86
MgO	%	1,88
TiO ₂	%	1,72
MnO	%	1,66
Na ₂ O	%	0,16
K ₂ O	%	0,12
Cr ₂ O ₃	%	0,02
Ba	mg L ⁻¹	11.677
Nb	mg L ⁻¹	4.744
Sr	mg L ⁻¹	4.061
Zr	mg L ⁻¹	3.413
Zn	Mg L ⁻¹	495
V	mg L ⁻¹	244

TABELA 15. Quantificação multielementar por ICP-MS, ponto [3] (Rejeito de classificação 2).

Elemento	Unidade	Valor
Ce	mg L ⁻¹	7.539,2
La	mg L ⁻¹	3.449,5
Nd	mg L ⁻¹	2.931,1
Cu	mg L ⁻¹	1206
Pr	mg L ⁻¹	838,66
Th	mg L ⁻¹	806,3
Ni	mg L ⁻¹	631
Sm	mg L ⁻¹	388,6
Co	mg L ⁻¹	341,5
Ta	mg L ⁻¹	339,31
U	mg L ⁻¹	237,68
Y	mg L ⁻¹	218,08
Gd	mg L ⁻¹	199,66
Eu	mg L ⁻¹	94,41
Hf	mg L ⁻¹	81,54
Dy	mg L ⁻¹	79,32
Sn	mg L ⁻¹	46,2
Tb	mg L ⁻¹	19,96
Er	mg L ⁻¹	16,86
Mo	mg L ⁻¹	12
Ho	mg L ⁻¹	9,72
Rb	mg L ⁻¹	9,7
Yb	mg L ⁻¹	6,8
W	mg L ⁻¹	3,5
Tl	mg L ⁻¹	2,3
Tm	mg L ⁻¹	1,5
Lu	mg L ⁻¹	0,75
Cs	mg L ⁻¹	0,6

5.3 LIXIVIAÇÃO

Nesta seção constam os ensaios de lixiviação de duas amostras da etapa de seleção de alvos com potencial para recuperação de elementos terras raras: o ponto [3] (Rejeito de classificação 2), onde o objetivo é alcançar a máxima solubilização dos ETR para posterior separação e recuperação e o ponto [15] (Concentrado convencional), onde o objetivo é solubilizar os ETR e avaliar as alternativas de recuperação destes, utilizando uma metodologia de lixiviação similar à empregada industrialmente na produção de ácido fosfórico.

5.3.1 Ensaios com ácido clorídrico no rejeito

Os resultados dos ensaios com ácido clorídrico no ponto [3] (Rejeito de classificação 2) são apresentados na Tabela 16, assim como as suas respectivas condições experimentais. As extrações de ETRL foram calculadas de maneira indireta, por ICP-MS, a partir da

diferença entre os valores de ETR da amostra bruta (antes da lixiviação) e do resíduo sólido, após a lixiviação. A título de observação, são considerados no presente trabalho a classificação de Röhr (2018), onde o grupo ETRL é composto pelos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd.

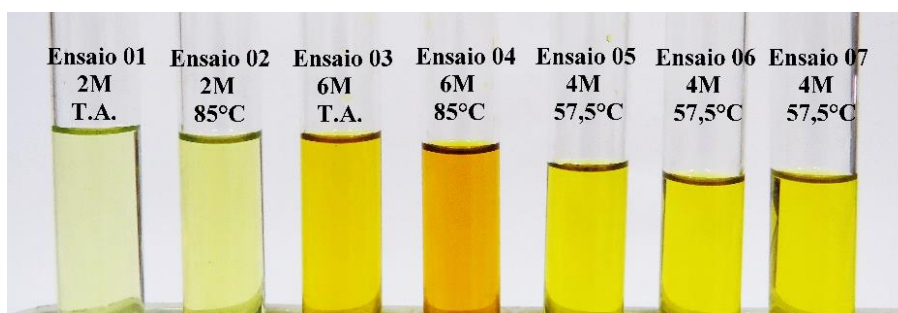
TABELA 16. Ensaios de lixiviação clorídrica, extração de ETRL e massa solubilizada.

Desenho Experimental	Concentração de HCl (mol L⁻¹)	Temperatura (°C)	Extração de ETRL (%)	Massa Solubilizada (g)
Ensaio 1	2	30	0	14,1
Ensaio 2	2	85	0	18,3
Ensaio 3	6	30	41,2	17,9
Ensaio 4	6	85	77,1	29,9
Ensaio 5	4	57,5	19,9	19,4
Ensaio 6	4	57,5	21,4	18,7
Ensaio 7	4	57,5	18,6	18,8
Ensaio 8	6	65	64,7	24,7
Ensaio 9	8	85	79,7	29,8

Na Tabela 16, os ensaios 1 a 7 compõem os experimentos de um planejamento fatorial 2² com triplicada do ponto central, enquanto os ensaios 8 e 9 são ensaios complementares ao estudo.

Primeiramente é analisado o desenho experimental, que avalia dois níveis de interação entre os fatores temperatura e concentração. Dos ensaios 1 a 7, apenas o Ensaio 4 apresentou valor de extração de ETRL razoável (77,1%), sua massa solubilizada foi a maior (29,9g). Pela visualização das colorações dos licores (Figura 25), nota-se que o Ensaio 4 também apresenta uma coloração mais acentuada dentro do conjunto. Essa coloração é indício de uma maior quantidade de íons metálicos dissolvidos no licor, não somente os ETR, como também outros metais contaminantes.

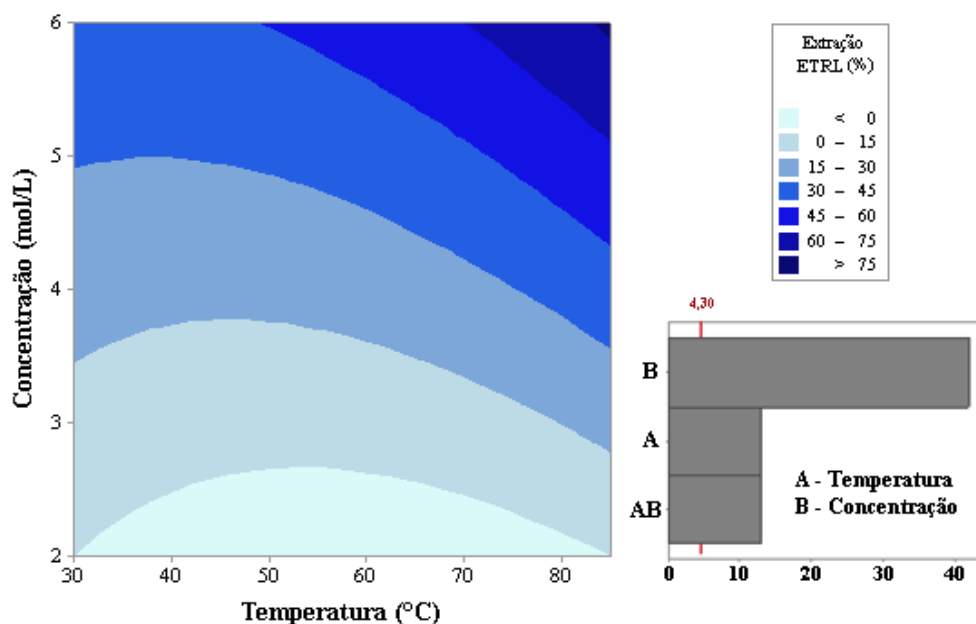
FIGURA 25. Coloração dos licores do conjunto de ensaios de lixiviação clorídrica do rejeito.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos valores de extração de ETRL foram construídos o gráfico de contorno (Figura 26) e a superfície de resposta (Figura 27), que relacionam os fatores concentração e temperatura ao percentual de extração dos ETRL. Conforme a construção do design fatorial, pôde-se verificar o desvio padrão experimental, a interação entre os fatores concentração e temperatura, e, sobretudo, o impacto dos fatores no resultado de extração das terras raras.

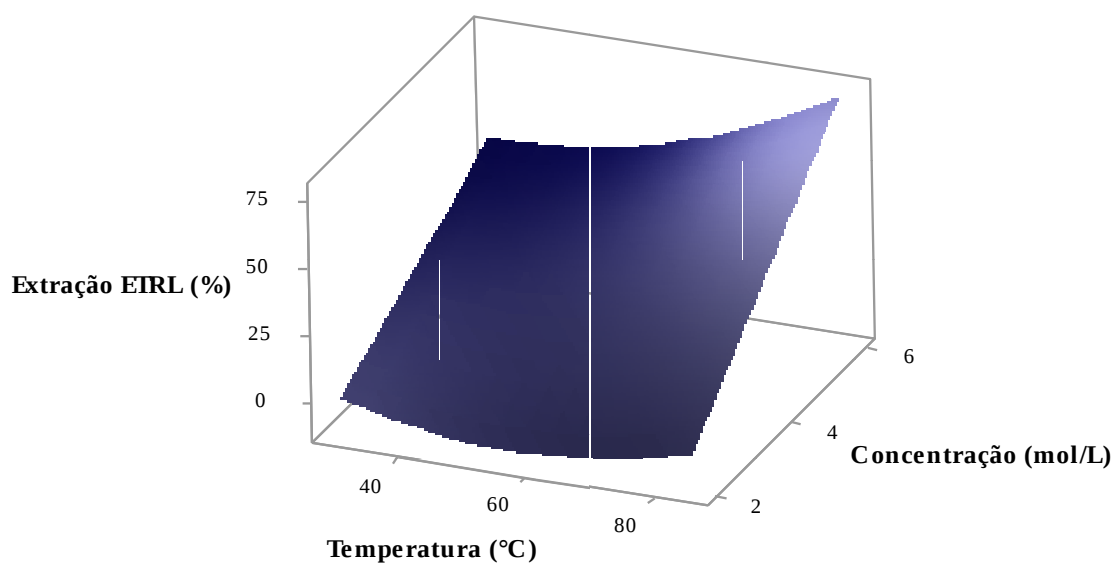
FIGURA 26. Gráfico de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados (Figura 26) indicam que as melhores extrações ocorrem nos ensaios com temperaturas e concentrações mais altas. O contorno entre as regiões do gráfico, ainda sugere que, o fator concentração é mais impactante nos resultados, isso pode ser verificado no diagrama de Pareto, que enumera os fatores com maior efeito sobre a resposta. O fator concentração explica a maior parte da variação e os fatores temperatura e a combinação concentração/temperatura, exercem influência significativa, mas com menor impacto na variável resposta. Uma melhor representação gráfica é apresentada na Figura 27.

FIGURA 27. Superfície de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura.



Fonte: Próprio autor.

A média e o desvio padrão (σ) calculado para o modelo, a partir dos ensaios da triplicata do ponto central, foi de $19,97 \pm 1,40$. Estas medidas de dispersão representam uma estimativa do erro aleatório associado aos experimentos. O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 99,91% e um coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) de 99,72%, que, numericamente, significam um bom ajuste do modelo. A equação de regressão encontrada é expressa na eq. 9:

$$\text{Extração ETRL} = 21,61 - 1,789 T + 5,419C + 0,01273T^2 + 0,1629TC \quad (9)$$

Onde,

T = fator temperatura (°C); e

C = fator concentração (mol L^{-1}).

Mudando a perspectiva de análise, considerando agora os resultados das extrações dos ensaios complementares (8 e 9) e dos ensaios anteriores (1 a 7), avaliando os valores de extração para cada elemento individualmente, ETRL, Y, Th e U, tem-se a Tabela 17. O ítrio, ETR do conjunto dos ETRP é o único do grupo no rejeito bruto com teor superior a 100 mg L^{-1} , as demais terras raras pesadas ocorrem em quantidades muito inferiores e não foram consideradas na análise.

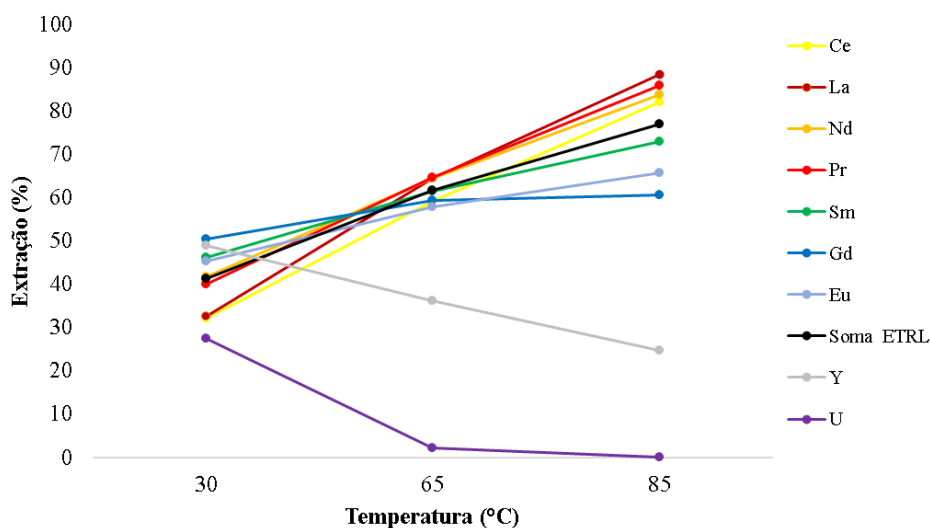
TABELA 17. Extrações dos ensaios 1 a 9 (%).

	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Gd	Eu	Extração ETRL	Y	Th	U
Ensaio 1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2	0,0	13,9
Ensaio 2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,5
Ensaio 3	32,1	32,6	41,7	40,1	46,3	50,4	45,4	41,2	48,9	1,1	27,4
Ensaio 4	82,0	88,4	83,8	85,9	73,0	60,6	65,7	77,1	24,8	0,0	0,0
Ensaio 5	8,5	5,0	18,7	15,8	27,4	34,5	29,5	19,9	39,3	0,0	26,7
Ensaio 6	11,0	6,0	21,4	16,9	27,6	36,0	30,8	21,4	41,4	0,0	30,3
Ensaio 7	8,0	3,3	18,2	14,2	25,7	32,9	27,8	18,6	38,8	0,0	29,3
Ensaio 8	59,1	64,4	64,6	64,7	61,5	59,3	57,9	61,6	36,2	0,0	65,0
Ensaio 9	87,3	94,0	86,1	89,5	73,3	63,5	64,4	79,7	21,1	0,0	0,0

Além do Ensaio 4, que obteve 77,1% de extração de ETRL, verifica-se que o Ensaio 9 obteve valor superior (79,7%). Esse incremento na extração se deve apenas ao aumento da concentração do ácido de 6 mol L⁻¹ para 8 mol L⁻¹.

No gráfico abaixo (Figura 28), utilizou-se os percentuais de extração de ETRL, Y, U e Th dos ensaios 3, 4 e 9, para avaliar o impacto do fator temperatura na variável resposta (extração). Para estes ensaios, as condições experimentais constantes foram a concentração de HCl (6 mol L⁻¹), o tempo de agitação (2h); e razão sólido líquido (1:10).

FIGURA 28. Avaliação do efeito da temperatura na extração dos ensaios clorídricos.



Fonte: Próprio autor.

Com o aumento de temperatura, percebe-se um aumento no percentual de extração de todos elementos listados, exceto para U e Y, que apresentam um comportamento inverso. O tório não foi listado pois não foi extraído.

Encontradas as condições de lixiviação com percentuais de extração razoáveis, próximos a 80% no total, selecionou-se o licor lixiviado do Ensaio 4, agora denominado Licor 4, para as extrações por solventes do presente trabalho. O Ensaio 9 possui uma extração um pouco melhor, no entanto não foi utilizado pois se trata de um ensaio realizado após o início das extrações por solventes.

5.3.2 Ensaios com ácido sulfúrico no rejeito

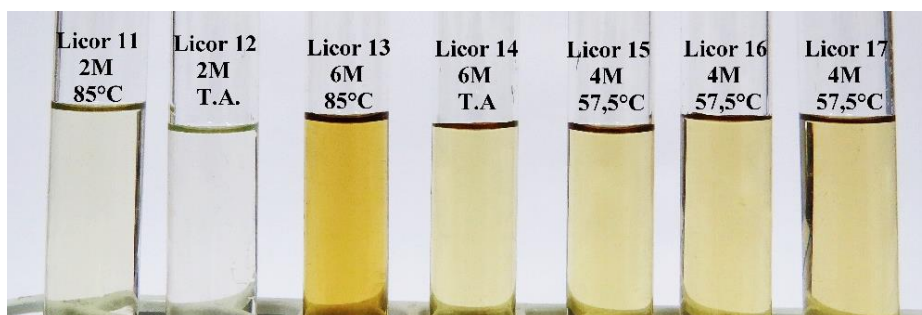
O mesmo planejamento fatorial desenhado para os ensaios clorídricos foi aplicado aos ensaios sulfúricos (Ensaios 11 a 17) e experimentos complementares (Ensaios 18 e 19). As condições experimentais e resultados de extração estão apresentadas na Tabela 18. A massa de resíduo obtida em cada experimento não foi considerada devido à precipitação de sulfato de cálcio no resíduo, o que fez variar aleatoriamente as massas residuais.

TABELA 18. Ensaios de lixiviação sulfúrica, extração de ETRL.

Design Experimental	Concentração de H₂SO₄ (mol L⁻¹)	Temperatura °C	Extração de ETRL
Ensaio 11	2	85	36,38
Ensaio 12	2	30	28,09
Ensaio 13	6	85	37,35
Ensaio 14	6	30	38,39
Ensaio 15	4	57,5	62,92
Ensaio 16	4	57,5	65,93
Ensaio 17	4	57,5	59,75
Ensaio 18	4	85	67,01
Ensaio 19	4	30	40,40

Dos ensaios sulfúricos 11 a 17, os valores mais elevados de extração de elementos terras raras leves decorreram dos ensaios do ponto central (15, 16 e 17) onde a média de extração e desvio padrão foram de $62,87 \pm 1,75$. Ainda, pela visualização das colorações dos licores (Figura 29), nota-se que o ensaio 13 apresentou a coloração mais acentuada dentro do conjunto, mas os resultados de extração da Tabela 19 não associaram essa observação a extrações superiores de ETRL.

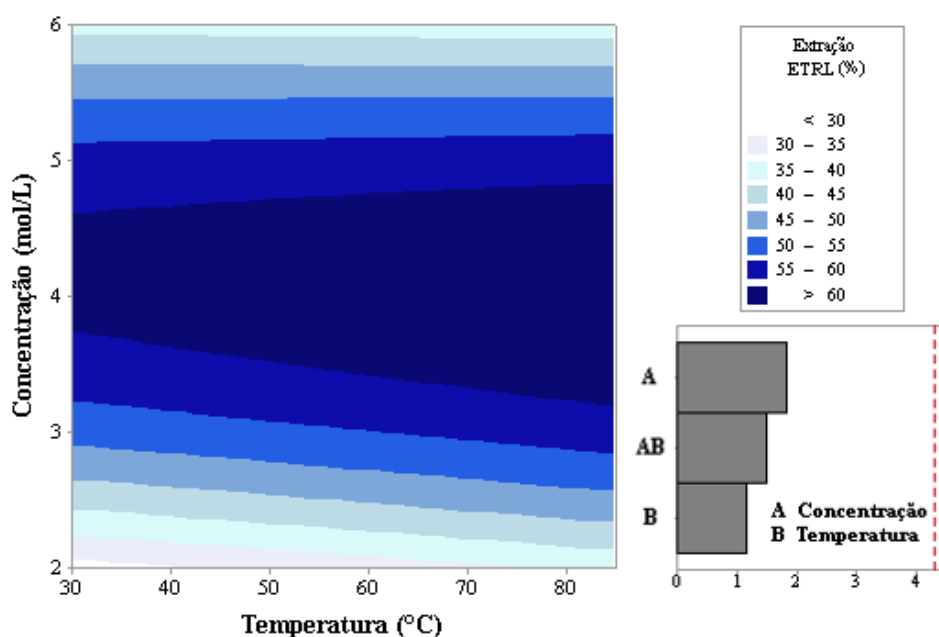
FIGURA 29. Coloração dos licores do conjunto de ensaios sulfúricos do rejeito.



Fonte: Próprio autor.

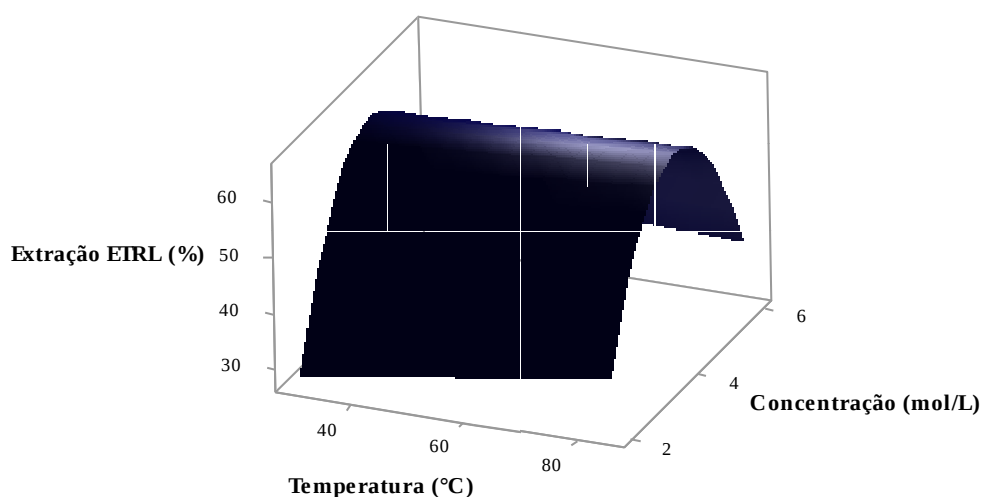
O gráfico de contorno do design experimental dos ensaios sulfúricos (11 a 17) encontra-se na Figura 30. Nele são relacionados os fatores concentração e temperatura ao percentual de extração dos ETRL.

FIGURA 30. Gráfico de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura.



Fonte: Próprio autor.

No centro do gráfico de contorno se encontra a região de concentrações e temperaturas com extrações de ETRL superiores à 60%. O fator mais impactante, de acordo com o diagrama de Pareto é a concentração, seguida da combinação dos efeitos da concentração e temperatura e, por último, somente a temperatura. No entanto, o impacto dos fatores estudados é pequeno na variável resposta. Na Figura 31, a seguir, encontra-se a representação tridimensional da superfície de contorno.

FIGURA 31. Superfície de contorno da extração de ETRL em função da concentração do ácido e temperatura.

Fonte: Próprio autor.

O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 98,65% e um coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) de 95,95%, um ajuste inferior aos ensaios de lixiviação clorídrica. A equação de regressão encontrada é expressa na eq. 10:

$$\text{Extração ETRL} = -67.6 + 59.49 C + 0.236 T - 6.954 C^2 - 0.0425 CT \quad (10)$$

Onde,

T = fator temperatura (°C); e

C = fator concentração (mol L^{-1}).

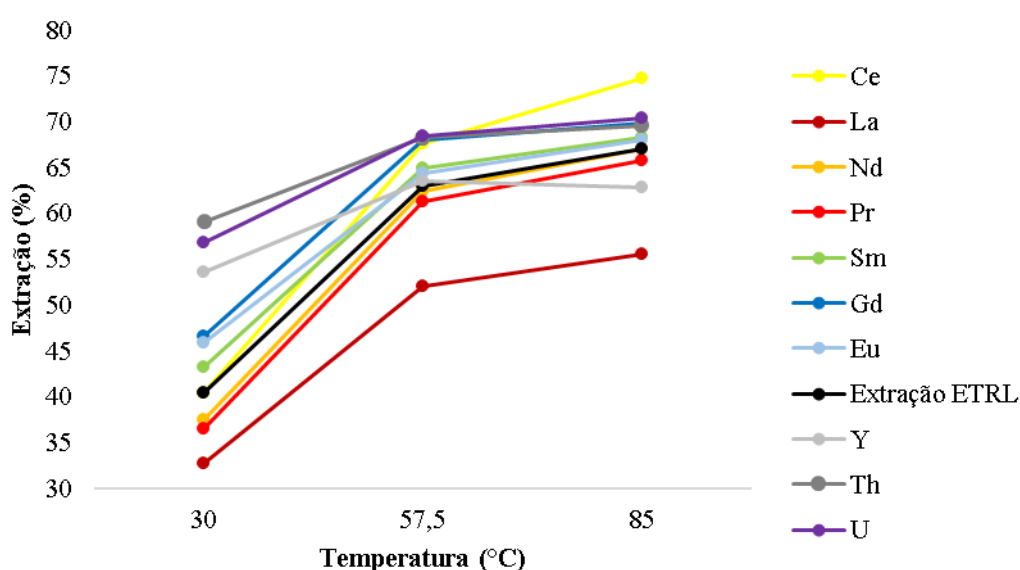
Considerados os ensaios complementares, análises uni variadas foram realizadas. Os resultados das extrações dos ensaios (18 e 19) e dos ensaios anteriores (11 a 17) considerados os valores de extração para cada elemento individualmente (ETRL, Y, Th e U) são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19. Extrações dos ensaios 11 a 19 (%).

	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Gd	Eu	Soma ETRL	Y	Th	U
Ensaio 11	34,72	23,12	34,54	32,29	40,81	45,89	43,29	36,38	52,20	60,32	61,41
Ensaio 12	27,94	20,36	25,99	24,62	32,62	33,87	31,22	28,09	45,84	52,07	51,89
Ensaio 13	74,03	37,07	24,48	27,36	27,73	39,76	31,00	37,35	41,52	62,29	79,74
Ensaio 14	46,20	35,85	33,52	33,44	36,61	44,60	38,55	38,40	47,11	52,78	56,90
Ensaio 15	67,61	52,07	62,39	61,24	64,85	67,95	64,33	62,92	63,50	68,22	68,35
Ensaio 16	69,31	55,91	66,17	64,38	68,28	68,65	68,82	65,93	66,11	70,08	70,22
Ensaio 17	62,86	47,53	60,46	58,06	61,62	64,42	63,34	59,76	61,56	65,85	65,89
Ensaio 18	74,76	55,47	66,97	65,79	68,23	69,79	68,02	67,01	62,74	69,57	70,37
Ensaio 19	40,43	32,70	37,47	36,54	43,24	46,51	45,87	40,40	53,60	59,04	56,81

Além dos ensaios no ponto central, verifica-se que o ensaio 18 obteve o maior valor de extração (67,07%). Esse incremento na extração entre os ensaios se deve ao aumento da temperatura de 57,5 °C para 85 °C. A máxima extração foi a do elemento Cério (74,76%). O efeito da temperatura sobre os percentuais de extração pode ser avaliado na Figura 32. No gráfico foram utilizados os resultados dos ensaios 15, 18 e 19, onde manteve-se constantes o tempo de agitação (2 h), a concentração de H_2SO_4 (4 mol L^{-1}) e a razão sólido líquido de 1:10.

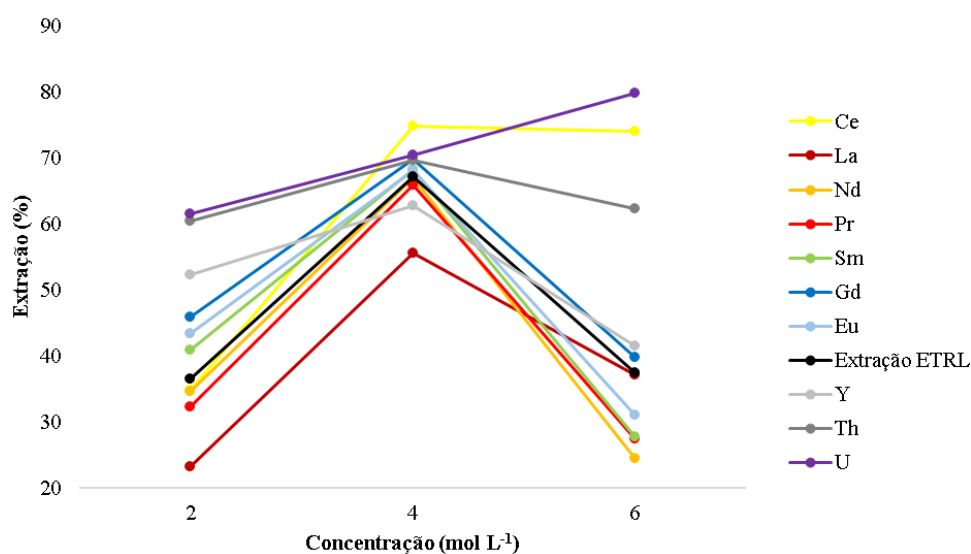
FIGURA 32. Avaliação do efeito da temperatura na extração dos ensaios de lixiviação sulfúricos.



Fonte: Próprio autor.

O comportamento das extrações frente ao fator temperatura possui correlação positiva para todos os elementos listados, a exceção do ítrio, a medida em que se aumenta a temperatura, aumenta-se a extração.

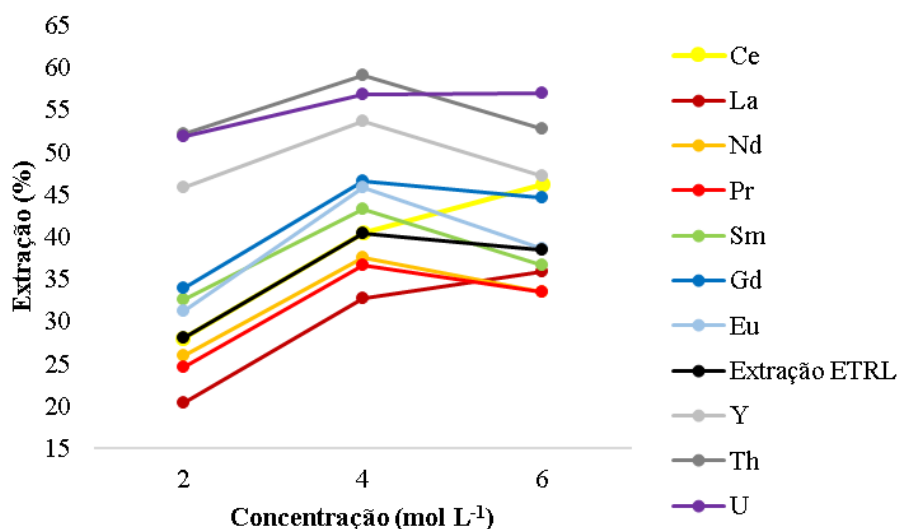
Quando avaliado o efeito da concentração, um comportamento distinto ao do efeito da temperatura é identificado. A Figura 33 apresenta os resultados de extração dos Ensaios 11, 13 e 18. Nelas as condições constantes são a temperatura (85°C), o tempo de agitação (2h) e a razão sólido líquido (1:10), portanto, diferenciam-se apenas nas concentrações.

FIGURA 33. Avaliação do efeito da concentração na extração em ensaios de lixiviação sulfúricos à 85°C.

Fonte: Próprio autor.

Os melhores resultados ocorreram para os ensaios com concentração de H_2SO_4 de 4 mol L^{-1} , à exceção do elemento Urânio. Este comportamento sugere que em concentrações maiores, possivelmente outras fases minerais, que não possuem terras raras estão sendo favorecidas na solubilização, prejudicando assim a abertura dos minerais portadores de terras raras.

Considerando ainda o efeito da concentração, mas sobre ensaios à temperatura ambiente, ao avaliar os Ensaios 12, 14 e 19, obteve-se o gráfico da Figura 34. As condições experimentais constantes aos três experimentos foram a temperatura (30°C), o tempo de agitação (2h) e a razão sólido líquido (1:10).

FIGURA 34. Avaliação do efeito da concentração na extração em ensaios de lixiviação sulfúrica à 30°C.

Fonte: Próprio autor.

Nos ensaios à temperatura ambiente, o comportamento da extração foi similar ao anterior, em que a concentração de 4 mol/L gera melhores extrações. No entanto as extrações foram um pouco inferiores visto que o efeito da temperatura é diretamente proporcional ao percentual de extração.

5.3.3 Ensaios no concentrado convencional

Os ensaios de lixiviação do concentrado convencional simulam os procedimentos realizados na indústria na produção do ácido fosfórico, empregando duas rotas ácidas, a clorídrica e a sulfúrica, descritas anteriormente (seção 3.4) nas eq. 1 e 4, respectivamente.

As condições e resultados dos experimentos são apresentadas na Tabela 20.

TABELA 20. Resultados dos ensaios de solubilização do P_2O_5 da apatita.

	Concentração do ácido (%)	Massa de Amostra (g)	Temperatura (°C)	P_2O_5 Solubilizado (%)	Massa do resíduo
Clorídrico	20	50	80	89,60	2,52
Sulfúrico	45	50	80	90,15	62,84

Em termos de solubilização do P_2O_5 as duas rotas estudadas obtiveram resultados similares, 89,60% para rota clorídrica e 90,15% para rota sulfúrica. Estes percentuais de extração foram calculados a partir das diferenças entre as análises químicas da amostra bruta e do resíduo.

A rota clorídrica solubilizou quase a totalidade da amostra de concentrado, restando apenas um resíduo de coloração marrom com 2,52g. Já na lixiviação sulfúrica a amostra também passa por uma solubilização quase completa, no entanto como os sais de Ca possuem baixa solubilidade em meio sulfato, ocorre a precipitação de 62,84g de sulfato de cálcio ($CaSO_4$), também conhecido por fosfogesso.

A Figura 35 apresenta os resíduos produzidos e, adicionalmente, um fosfogesso industrial a título de comparação.

FIGURA 34. Resíduos das lixiviações.

Fonte: Próprio autor.

Pela análise química de fluorescência de raios X no resíduo da lixiviação clorídrica (Tabela 21) foi possível avaliar a dissolução dos elementos presentes na amostra, ou seja, quais elementos permaneceram no resíduo e quais foram solubilizados.

TABELA 21. Análise químicas por WDXRF do concentrado convencional e do resíduo da lixiviação clorídrica (%).

ID	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO ₂
14	0,18	35,87	3,23	2,97	0,58	0,5	48,79	0,41	1,36	-	-
Resíduo	1,01	3,73	16,29	56,92	1,84	0,07	0,26	0,51	0,07	7,12	0,38

Comparando os resultados percentuais do resíduo com os valores da amostra bruta [14] (Concentrado Convencional), verifica-se que vários elementos tiveram seus teores aumentados no resíduo. Isso ocorre, pois muitos minerais da amostra são resistentes ao ácido nas condições do ensaio de acidulação. O silício, por exemplo, com grande teor residual (56,92%), forma minerais muito resistentes a maioria dos ácidos, portanto, os silicatos, quartzo e sílica amorfa presentes na amostra, praticamente não foram solubilizados. Pirocloros, Ba-pirocloros e óxidos de titânio sofreram o mesmo efeito de concentração residual.

Quanto ao resíduo da lixiviação sulfúrica (o fosfogesso), o quantitativo de P₂O₅ calculado foi de 2,42%. Ainda, foram realizadas a quantificação dos elementos terras raras, já que esses elementos se dividem na produção de ácido fosfórico pela rota sulfúrica, entre o ácido e o precipitado de sulfato de cálcio. Na Tabela 22, podem ser consultados os resultados da quantificação dos ETR, U e Th por ICP-MS.

TABELA 22. Teores de ETR, U e Th do concentrado convencional e fosfogesso de bancada.

	Concentrado Convencional (mg kg⁻¹)	Fosfogesso de bancada (mg kg⁻¹)	Ácido fosfórico Partição (%)	Fosfogesso de bancada Partição (%)
Ce	3409,90	2690,90	21,09	78,91
La	1636,90	1178,50	28,00	72,00
Nd	1581,30	1132,20	28,40	71,60
Pr	426,71	307,93	27,84	72,16
Sm	227,00	150,50	33,70	66,30
U	181,74	11,98	93,41	6,59
Y	158,34	63,83	59,69	40,31
Th	152,50	84,40	44,66	55,34
Gd	136,05	85,03	37,50	62,50
Eu	57,06	35,36	38,03	61,97
Dy	53,12	29,87	43,77	56,23
Tb	13,76	8,62	37,35	62,65
Er	11,62	7,68	33,91	66,09
Ho	6,81	3,69	45,81	54,19
Yb	4,20	1,70	59,52	40,48
Tm	1,03	0,44	57,28	42,72
Lu	0,48	0,09	81,25	18,75
Soma	8058,52	5792,72		
Média			45,37	56,88

Na Tabela 22, foram inseridos os resultados do concentrado convencional (matéria prima bruta), quantificados na amostragem inicial do trabalho, para comparar com os valores encontrados no fosfogesso produzido em laboratório, denominado fosfogesso de bancada. A avaliação da partição das terras raras, U e Th foi efetuada pelas diferenças dos percentuais elementares entre a matéria prima e o resíduo.

Os ETR, U e Th do concentrado convencional, após acidulação sulfúrica, em média, se particionam da seguinte forma: 45,37% no ácido fosfórico e 56,88% no fosfogesso. Considerando os elementos individualmente, a migração é maior para os ETRL no fosfogesso. O elemento Urânio, fica essencialmente no ácido fosfórico.

A título de comparação, a soma dos ETR, U e Th do fosfogesso produzido no laboratório (5.792,72 mg kg⁻¹) foi muito próxima da quantificada no fosfogesso industrial coletado na etapa de amostragem, ponto [18] (Fosfogesso), com 5.954,34 mg kg⁻¹.

Acerca da discussão sobre as características dos resíduos, fica explícita a desvantagem da rota sulfúrica em relação à rota clorídrica no quesito potencialidade de recuperação de subprodutos de ETR. Na rota clorídrica como a precipitação de elementos insolúveis é muita pequena, todos os elementos terras raras solubilizados permanecem na fase líquida, o que

possibilita nas etapas de purificação do ácido fosfórico, separar os elementos terras raras, minimizando as eventuais perdas para o resíduo.

Mas considerando que intervenções nas unidades de processamento seriam necessárias para migração da rota sulfúrica para clorídrica, o fosfogesso não deixa de ser um sub-produto desta indústria com grande fonte potencial para recuperação dos elementos terras raras.

Retomando o foco para as soluções ácidas produzidas, as análises químicas de P_2O_5 , Ca e F encontram-se na Tabela 23. A Figura 36, apresenta os aspectos dos licores ácidos produzidos em laboratório. A coloração amarelada do licor da rota clorídrica, se deve a presença dos sais de Fe em solução.

TABELA 23. Teores dos ácidos fosfóricos de bancada.

Rota	P_2O_5 (%)	Ca (%)	F (%)
Clorídrica	9,47	3,59	0,28
Sulfúrica	16,01	0,33	0,50

FIGURA 35. Licores ácidos dos ensaios de bancada.



Fonte: Próprio autor.

A princípio, o teor de P_2O_5 no licor ácido da rota sulfúrica apresentou valor superior 16,01%. No entanto, considerando as solubilizações calculadas (Tabela 20) serem muito próximas nas duas rotas analisadas, o valor inferior na rota clorídrica (9,47%) é justificado pela maior diluição em água, consequência dos parâmetros experimentais adotados. O flúor compartilha do mesmo efeito de diluição.

Para o cálcio, confirma-se a discussão acerca dos resíduos. Portanto o licor clorídrico apresenta teores elevados de Ca (3,59%), enquanto os sulfúricos muito pouco (0,50%).

Os licores ácidos produzidos foram utilizados nos experimentos de extração por solventes posteriormente.

5.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Nesta seção constam os ensaios de extração por solventes para diferentes soluções aquosas: os licores da lixiviação do rejeito de classificação e os licores ácidos provenientes da lixiviação do concentrado fosfático convencional.

5.4.1 Licor de lixiviação clorídrica do rejeito

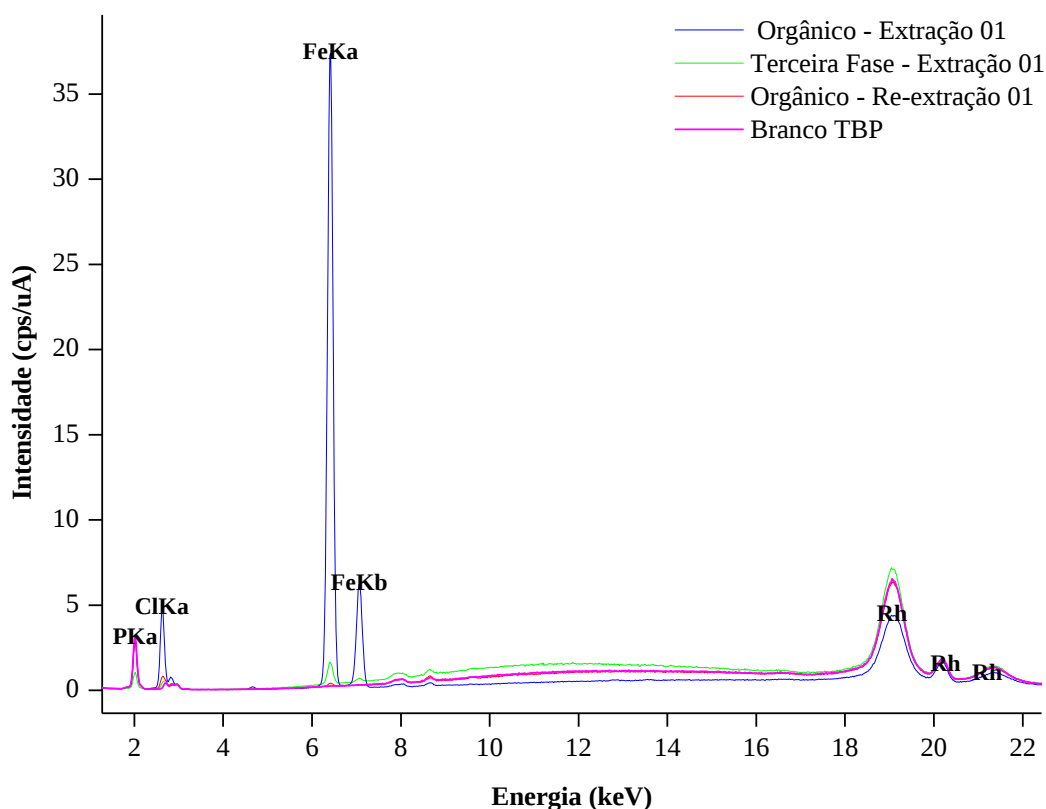
O primeiro licor utilizado nos ensaios de extração por solventes foi o Licor 04, resultante da lixiviação clorídrica. As condições experimentais estão descritas na Tabela 24. Os procedimentos e condições adotados foram escolhidos após uma série de experimentos preliminares.

TABELA 24. Ensaios de extração por solventes no Licor 04.

ID	Fase Aquosa	Solvente/Diluente	Concentração	Razão O/A	Tempo de agitação
Extração 01	Licor 04	TBP/Querosene	1 mol L ⁻¹	1:1	20 min
Re-extração 01	Aquoso da Extração 01	TBP/Querosene	1 mol L ⁻¹	1:1	20 min

As extrações foram avaliadas qualitativamente por fluorescência de raios X nas alíquotas líquidas de cada fase (orgânica e aquosa), com o objetivo de verificar a seletividade do TBP. Primeiramente foram avaliados os espectros de fluorescência de raios X das fases orgânicas (Figura 36).

O espectro de fluorescência de raios X da solução de 1 mol L⁻¹ de TBP em querosene serviu como branco de análise (referência), na Figura 37 é representado pela linha cor magenta. Como o TBP e o querosene são compostos orgânicos, não foram analisados C, O e H, em função das características instrumentais do equipamento de fluorescência de raios X e limitações da técnica. No branco, percebe-se apenas o pico do fósforo do tributil fosfato no início do espectro e os pequenos picos de contaminantes (Cu e Zn) do filtro de polipropileno utilizado na análise (região de energias próximas a 8 keV). O ródio no espectro são linhas características do anodo do tubo de raios X.

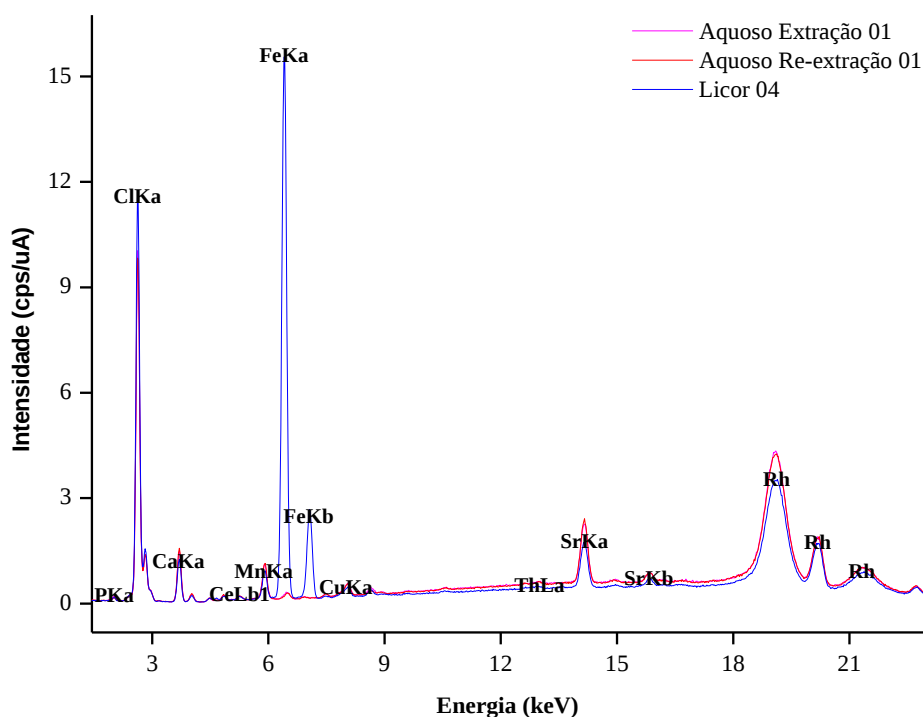
FIGURA 36. Espectros de EDXRF das alíquotas líquidas orgânicas dos ensaios Extração 01.

Fonte: Próprio autor.

A fase orgânica que carrega a maior parte dos compostos extraídos pelo TBP é representada pela linha azul (Orgânico – Extração 01). Ainda, na Extração 01 houve a formação de terceira fase, representada pela linha verde (Terceira Fase), enquanto a linha vermelha representa a fase orgânica da etapa de re-extração (Orgânico – Re-extração).

Avaliando as fases orgânicas dos experimentos Extração 01 e Re-extração 01, verificou-se que o TBP foi seletivo ao elemento ferro. O aparecimento do cloro se deve a atuação do cloro como contra-íon na formação de espécies metálicas como as do Fe. Como o TBP é um solvente de solvatação, a extração do metal fica vinculada à extração de Cl.

Para reforçar que houve a extração do ferro, a análise inversa é realizada. Ao invés de avaliar os extratos orgânicos, avalia-se as diferenças composicionais entre os extratos aquosos (Figura 37). O Licor 04, linha azul, foi utilizado como referência. As linhas magenta e vermelha representam os extratos aquosos dos ensaios de Extração 01 e Re-extração 01, respectivamente.

FIGURA 37. Espectros de EDXRF das alíquotas líquidas dos ensaios Extração 01.

Fonte: Próprio autor.

A extração do ferro é confirmada pois o licor inicial utilizado na extração (Licor 04) possuía um pico Ka de Fe com intensidade acima de 15 cps, pico este que se aproxima de zero após os ensaios de extração, portanto, o ferro é transportado da fase aquosa (Licor 04) para a fase orgânica descrita anteriormente (Orgânico – Extração 01). Acredita-se que a fase aquosa pós-extrações com TBP ainda possua Fe, no entanto, em quantidade traço.

A mistura TBP e querosene resulta em um líquido incolor e translúcido. A Figura 38 representa as três fases resultantes do ensaio Extração 01. Nota-se nos estratos orgânicos, pós extração, uma coloração amarelada a esverdeada, portanto, coloração diferente da fase orgânica inicial (TBP + querosene). Enquanto a fase aquosa perdeu a intensidade da coloração amarela, lembrando que o Licor 04 possuía um amarelo muito mais intenso (Figura 25). Portanto, atribui-se a coloração amarela a presença dos sais de Fe em solução.

FIGURA 38. Extratos da Extração 01. À esquerda, terceira fase. Centro, fase orgânica. À direita, fase aquosa.

Fonte: Próprio autor.

Em seguida, findado o processo do ensaio Re-extração 01, tem-se como extrato aquoso um licor transparente (Figura 39), o que significa que o Fe residual foi removido.

FIGURA 39. Extratos da Re-extração 01. À esquerda, fase orgânica. À direita, fase aquosa.



Fonte: Próprio autor.

5.4.2 Licor da lixiviação sulfúrica do rejeito

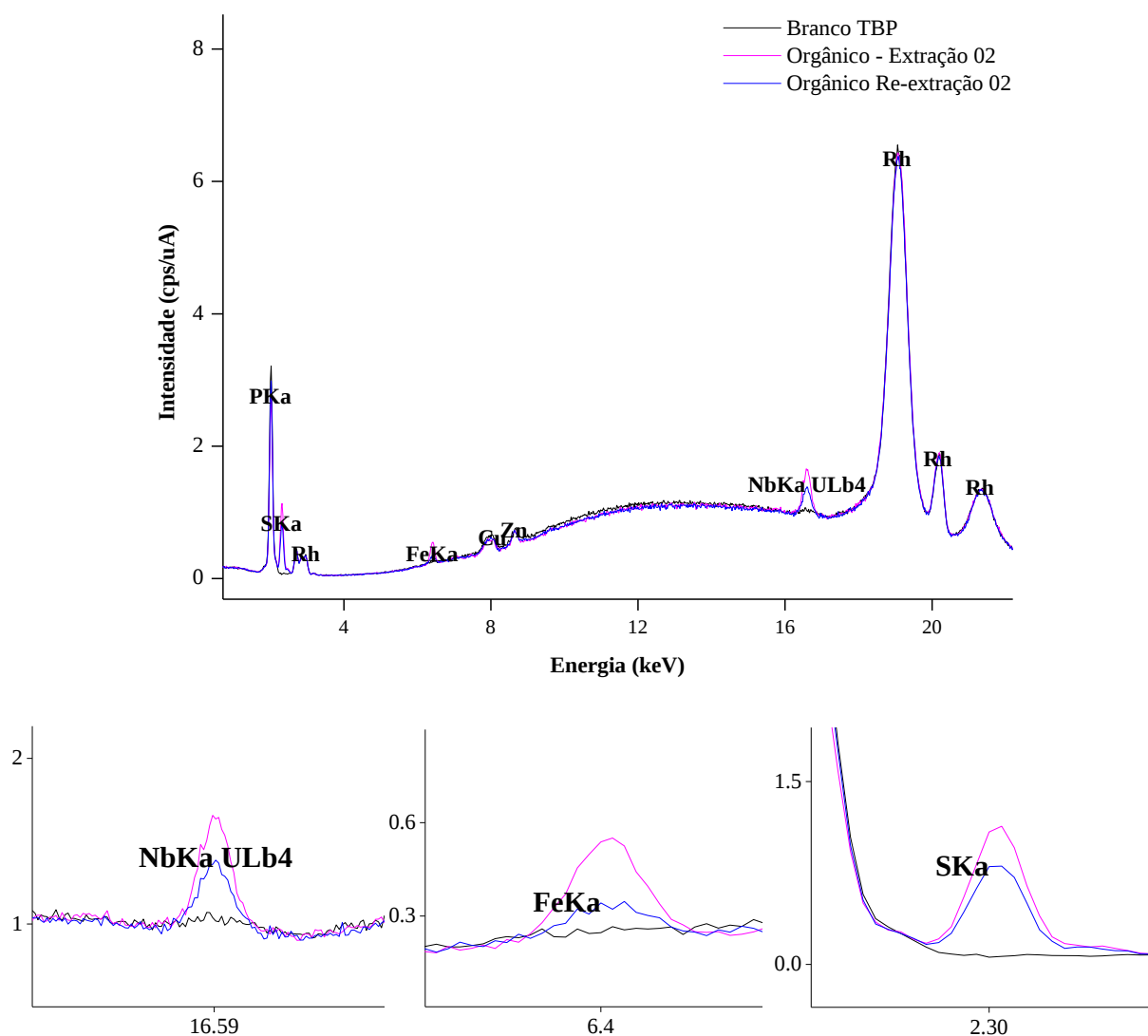
Para os ensaios de extração por solventes com licores de lixiviação sulfúrica foi utilizado o Licor 18. As condições experimentais estão descritas na Tabela 25.

TABELA 25. Ensaio de extração por solventes no Licor 04.

ID	Fase Aquosa	Solvente/Diluyente	Concentração	Razão O/A	Tempo de agitação
Extração 02	Licor 18	TBP/Querosene	1 mol L ⁻¹	1:1	20 min
Re-extração 02	Aquoso da Extração 02	TBP/Querosene	1 mol L ⁻¹	1:1	20 min

Os resultados da extração também foram avaliados qualitativamente por fluorescência de raios X, as alíquotas líquidas de cada fase (orgânica e aquosa) das extrações, foram analisadas com a finalidade de avaliar a seletividade do TBP em meio sulfato. A Figura 40 apresenta os espectros das fases orgânicas.

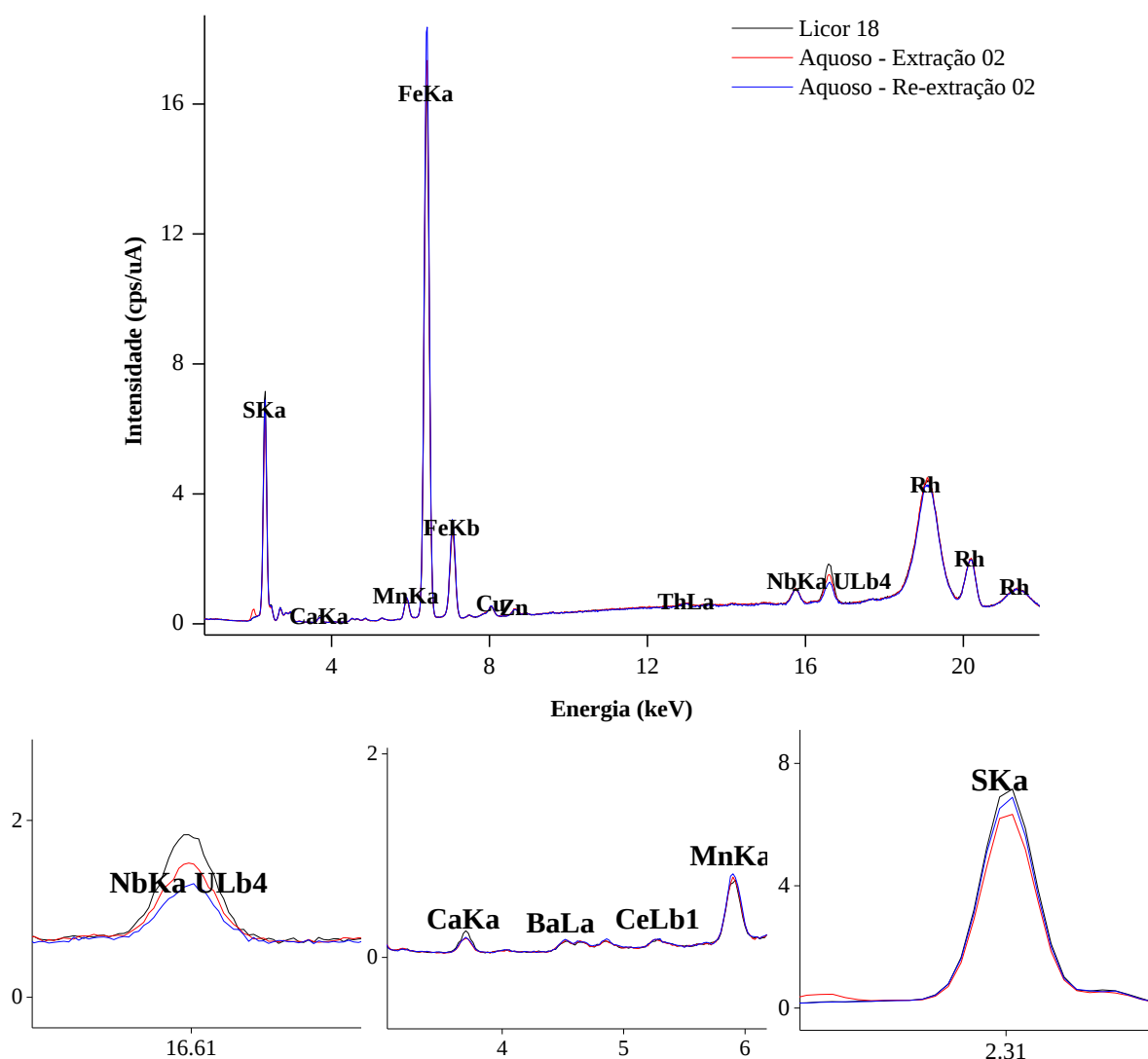
FIGURA 40. Espectros de EDXRF das alíquotas orgânicas dos ensaios Extração 02, com zoom nos picos.



Fonte: Próprio autor.

Ao realizar os ensaios sulfúricos, esperava-se que o ferro fosse solvatado pelo TBP, assim como ocorreu para a extração por solventes em meio clorídrico. Entretanto, pelos resultados qualitativos de EDXRF nota-se quantidades muito pequenas de ferro. Além da incipiente extração de Ferro, outros elementos aparecem nos extratos orgânicos, sendo eles o enxofre e o nióbio e/ou urânio. O zoom nos picos evidencia o aparecimento desses elementos nas fases orgânicas pós extração (Figura 40). Essas considerações também podem ser visualizadas nos espectros de EDXRF dos estratos aquosos e do branco do Licor 18, apresentados na Figura 41.

FIGURA 41. Espectros de EDXRF das alíquotas Aquosas dos ensaios Extração 02, com zoom nos picos.



Fonte: Próprio autor.

Como a quantidade de ferro remanescente na fase aquosa é muito superior a quantidade de ferro extraída pela fase orgânica de TBP e querosene, pode-se afirmar que para estas condições de extração em meio sulfato o percentual de extração de ferro é muito baixo.

No entanto, considerando a extração de Nb e/ou U, pela imagem em zoom (Figura 41) é possível verificar que após a Re-extração 02 aproximadamente 50% do elemento foi extraído para a fase orgânica.

A avaliação da extração pela metodologia de análise dos estratos líquidos por EDXRF auxilia na tomada de decisão nos experimentos de extração por solventes por se tratar de análises rápidas e com baixo custo. Ela não permite avaliar o comportamento dos ETRP, mas é possível monitorar o comportamento de ETRL pelo pico do Ce_{Lb1} (5,28 keV), cujos

interferentes espectrais são apenas o NdLa (5,23 keV) e Cs (5,28 keV). Além disso, auxilia na identificação do comportamento dos contaminantes nas fases líquido-líquido.

5.4.3 Licores ácidos da lixiviação do concentrado convencional

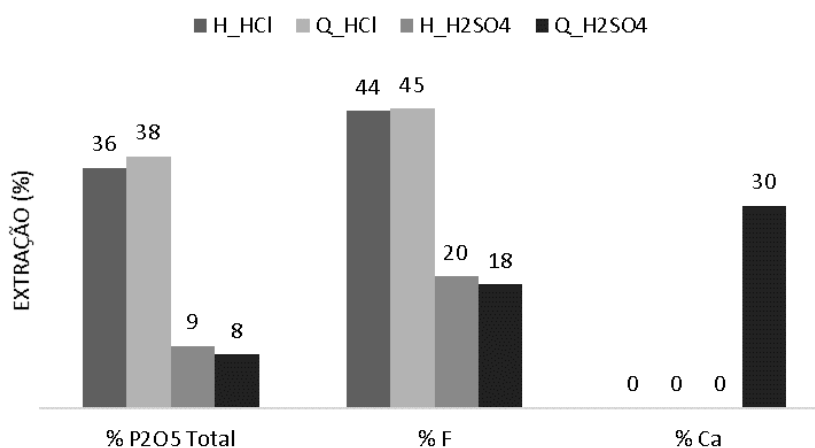
Neste conjunto de extrações por solventes, foram utilizados os licores ácidos produzidos a partir da lixiviação do concentrado convencional que simulam as rotas de produção de ácido fosfórico (sulfúrica e clorídrica). Nenhum pré-tratamento (remoção de sulfato, flúor, evaporação, dentre outros) foi dado aos licores. Os ensaios de extração foram conduzidos de acordo com os parâmetros listados na Tabela 26.

TABELA 26. Condições experimentais de extração por solventes nos licores ácidos.

ID Extração	Ácido Fosfórico	Concentração TBP	Diluyente	Tempo de Agitação	Razão O/A
H_HCl	Rota Clorídrica	1 M	Hexano	20 minutos	3:1
Q_HCl	Rota Clorídrica	1 M	Querosene	20 minutos	3:1
H_H ₂ SO ₄	Rota Sulfúrica	1 M	Hexano	20 minutos	3:1
Q_H ₂ SO ₄	Rota Sulfúrica	1 M	Querosene	20 minutos	3:1

Os ensaios foram realizados em apenas uma etapa de extração, onde foram avaliados o comportamento de extração do TBP nos diferentes licores e o efeito da utilização de diferentes diluentes (hexano e querosene). A Figura 42 traz os resultados percentuais de extração de fósforo, flúor e cálcio em cada ensaio realizado.

FIGURA 42. Resultados de extração por solventes nos licores ácidos.



Fonte: Próprio autor.

Comparadas as diferentes rotas de lixiviação, percebe-se uma melhor extração nos ensaios com licores clorídricos (36-38%) que nos ensaios em licores sulfúricos (9-8%) para percentual de extração de P_2O_5 , portanto, para a rota clorídrica o TBP possui uma melhor razão de distribuição para o fósforo, fato esperado de acordo com a explicação de Zhang, Zhao e Schreiner *apud* Xu e Yuan (1987) em que a energia de hidratação do sulfato é maior que a do cloreto, justificando as extrações menos eficientes do TBP em meio sulfato.

Nota-se que o flúor também foi extraído juntamente ao fósforo. Novamente, um coeficiente de distribuição superior ocorre para o meio cloreto (44-45%). A remoção do flúor antes da extração pode auxiliar no aumento da extração de fósforo.

Frente aos diferentes diluentes, hexano e querosene, as diferenças de extração para P_2O_5 e F não foram significativas, exceto para o Ca, que foi extraído no licor ácido da rota sulfúrica com o querosene como diluente.

Nestes processos de extração, os ETRL mantiveram-se no extrato aquoso, de forma similar ao ocorrido nas extrações com licores do rejeito. Portanto, conclui-se que se for possível elevar os percentuais de extração para o ácido fosfórico, separando-o na fase orgânica, restarão os ETRL como sub-produtos na fase aquosa para serem recuperados.

6 CONCLUSÕES

Pela amostragem exploratória e análises químicas de ICP-MS, observou-se que os ETR estão difundidos em todas as etapas do processo produtivo estudado, incluindo matéria-prima, produtos e rejeitos. Esta disseminação está relacionada com a baixa seletividade do processo frente às características dos minerais que contém ETR. Os teores totais de elementos terras raras variam de 5.819,78 a 20.745,11 $\mu\text{g kg}^{-1}$ no conjunto amostrado.

A disseminação de ETR confere à inúmeras amostras a potencialidade de recuperação, evidentemente as amostras com maior concentração (e.g. rejeitos de classificação), despertam um maior interesse em pesquisas aplicadas, o que não descarta os pontos mais pobres, em virtude do impacto produzido por diferentes matrizes mineralógicas nos processos de recuperação, por exemplo, no consumo de reagentes, na quantidade de contaminantes, no gasto energético, dentre outros.

O comportamento de pré-concentração retratado por algumas amostras ocorreu em etapas no processamento associadas a algum grau de separação física por tamanho de partícula. Nos ensaios de distribuição granulométrica, verificou-se a correlação direta entre a quantidade de finos e a concentração de ETR em etapas do beneficiamento. No entanto, não deve ser ignorada a contribuição de outros fatores nesta pré-concentração.

As amostras de rejeitos de classificação foram priorizadas na seleção de amostras em função de sua concentração elevada (ΣETR de 2,07%) e por ser um rejeito, ou seja, um material que não tem finalidade no processo. Além dos ganhos financeiros a ação de recuperação nos rejeitos, pode auxiliar na diminuição do passivo ambiental que representam as barragens de rejeitos.

As amostras de concentrado, veículos de teores significativos de ETR para os fertilizantes, conseqüentemente, para o meio ambiente e seres vivos, também são alvos potenciais de recuperação. A remoção/recuperação dos ETR, U e Th dos fertilizantes e seus sub-produtos, permite, não somente o ganho financeiro, mas também a diminuição do impacto ambiental da disseminação destes elementos no meio ambiente e suplementos animais.

A caracterização auxiliou na compreensão dos minerais como portadores dos elementos e seu impacto no teor final da amostra, bem como na estratégia de abertura da amostra e avaliação de contaminantes.

Nas amostras potenciais selecionadas neste trabalho, foram identificados os seguintes minerais ou grupos minerais: apatita, óxidos de titânio, óxidos de ferro, dolomita, quartzo, barita, badeleíta, monazita, gorceixita, vemiculita, bário-pirocloro e holandita. Dentre eles, a

monazita como principal mineral portador de ETR, com média de ΣOTR de 58,82%, dada análise química pontual de microsonda eletrônica, enquanto as apatitas, com ΣOTR de 0,06 a 0,58%. Além das monzitas e apatitas, é conhecida a ocorrência de ETR nas estruturas dos óxidos de titânio, fosfatos secundários (gorceixita) e pirocloros.

Considerando as pesquisas aplicadas à lixiviação e extração por solventes dos rejeitos:

Para os ensaios de lixiviação com ácido clorídrico, o Ensaio 4 apresentou valor de extração de ETRL razoável (77,1%). O Ensaio 9 obteve um resultado de extração um pouco superior (79,7%). Entre todos os elementos terras raras, o lantânio obteve o melhor percentual de extração (94%).

Para os ensaios com ácido sulfúricos, o maior percentual de extração de terras raras leves foi encontrado no Ensaio 18 (67,01%).

A extração por solventes no Licor 4, meio cloreto como fase aquosa, utilizando TBP 1 mol L⁻¹ diluído em querosene foi eficiente na remoção de ferro do licor. Atribuiu-se a coloração amarelo ou alaranjada a presença de sais férricos em solução.

Já a extração no Licor 13, meio sulfato como fase aquosa, apresentou baixa capacidade de carregamento da fase orgânica e extrações muito incipientes de ferro, nióbio e/ou urânio e enxofre.

Considerando a lixiviação do concentrado convencional e extração por solventes:

Para recuperação dos elementos terras raras na rota sulfúrica de lixiviação do concentrado, os ETR devem ser recuperados do fosfogesso, parcela de sub-produto do concentrado apatítico com maior partição de ETR, U e Th (58,88%). Desta perspectiva, parte das terras raras são “perdidas” no ácido fosfórico, juntamente com cerca de 92% do U, que fica em solução.

Na rota clorídrica de lixiviação do concentrado, devido a condição elevada de abertura e incipiente formação de precipitados, os ETR se mantêm em solução, permitindo a recuperação nas etapas de purificação por extração por solventes posteriores.

A extração por solventes utilizando TBP a 1 mol L⁻¹ diluído em querosene ou hexano, em meio cloreto, mostrou que o TBP é um solvatante seletivo de espécies químicas fosfatadas, atingindo extrações de fósforo da ordem de (38%), o que permite a separação do produto comercial (ácido fosfórico) dos ETR como subprodutos, haja visto que os ETR permanecem na fase aquosa da extração, enquanto a fase orgânica “carrega” os íons fosfatados e os íons férricos.

Para os ensaios de extração por solventes em meio sulfato os percentuais de extração de fosforo foram inferiores aos clorídricos

7 CONTINUIDADE DA PESQUISA

A continuidade da pesquisa seguirá a diretriz da separação dos ETR pela técnica de extração por solventes e posterior precipitação dos oxalatos de ETR. Para isso se concretizar é necessária a realização de novos ensaios de extração por solvente no Licor 4, testando outras condições experimentais e outros solventes orgânicos além do TBP, a fim de conseguir uma separação seletiva dos ETR ou isentar o licor de cálcio e demais elementos contaminantes que apresentarem precipitação com ácido oxálico.

Quanto ao concentrado convencional, trabalhar no pré tratamento dos licores ácidos (rota clorídrica e sulfúrica) com a finalidade de elevar os percentuais de extração das espécies fosfatadas. Essa pré-concentração poderá ser realizada pela evaporação, remoção de flúor, remoção do excesso de sulfatos (para a rota sulfúrica), dentre outros.

8 REFERÊNCIAS

- ANI, T. A; SARAPAA, O. **Geochemistry and mineral phases of REE in Jammi carbonatite veins and fenites, southern end of the Sokli complex, NE Finland.** *Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 13, 2013. p. 217-224.
- BÜCHEL, K. H.; MORETTO, H.-H; WODITSCH, P. **Industrial Inorganic Chemistry.** (2. ed.). Weinheim, 2000. 663 p.
- CARVALHO W. T. **Recursos minerais do Complexo Ultramáfico-Alcalino de Catalão I. GO.** In: SBG Congr. Bras. Geol., 28, Porto Alegre, 1974. p. 165-184.
- COX, M.; RYDBERG, J. **Introduction to Solvent Extraction.** In: RYDBERG, J. et al. *Solvent Extraction and Practice*. 2ª ed. Taylor & Francis Group, 2004. p. 10-34.
- DINALI, G. S. **Elementos terra raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil.** Dissertação. UFLA, Lavras, 2014. 107 p.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro.** Brasília, 2015.
- FARIA F. (coord.). **Terras raras: Estratégia para o futuro.** Em discussão. Revista de audiências públicas do Senado Federal. Ano 4 – Nº 17 – Brasília, 2013. 35p.
- FREE M. L. **Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications.** The Minerals, Metals and Materials Society. New Jersey, 2013. 452 p.
- GILMOUR, R. **Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics.** CRC Press, 2013. 354 p.
- GORBATENKO, A.A; REVINA, E. I. **A review of instrumental methods for determination of rare earth elements.** *Zavodskaya Laboratoriya*. Diagnostika Materialov, Vol. 80, No. 4, 2014. p. 7-19.
- GUPTA, C. K. KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** CRC Press, 2005. 484 p.
- HARKINS, W. D. **The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms.** *J. Am. Chem. Soc.* 39(5): 2017. p. 856-879.
- HAXEL, G. B. HEDRICK, J. B. ORRIS, G. J. **Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology.** U.S. Geological Survey, 2005. 5 p.
- HIDAYAH, N. N.; ABIDIN, S. Z. **The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review.** *Minerals Engineering*, 112, 2017. p. 103–113
- IUPAC. **Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations.** Cambridge (UK): RSC, 2005. p. 51.
- IUPAC, 2016. Disponível em: <http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table-28Nov16.jpg>. Acesso em ago. 2018.
- JHA, M. K. et al. **Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals.** *Hydrometallurgy*, v.165, p. 2-26, 2016.
- KISLIK. V. S. **Solvent extraction: Classical and novel approaches.** Elsevier, Amsterdam, 2012. 572 p.
- KUMAR, H. **Uncore Rere Metals consortium selected to produce rare earths from coal.** *Mining Technology*, 2017. Disponível em: <https://www.mining-technology.com/news/newsuore-rare-metals-consortium-selected-to-produce-rare-earths-from-coal-5841522/>. Acesso em: ago. 2018.

LAPIDO LOUREIRO, F. E. V. **Terras raras no Brasil: Depósitos, recursos identificados, reservas.** Rio de Janeiro, CETEM, 1994. 183 p.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. de V. L.; MELAMED, R. O fósforo na agroindústria brasileira. In: LOUREIRO, F. E. L.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, E. J. (Ed). **Fertilizantes agroindústria e sustentabilidade.** Rio de Janeiro CETEM, 2009. Cap. 8, p. 257-304.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras.** Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013. 216 p.

LEHN, J-M. **Supramolecular chemistry: concepts and perspectives.** VHC, 1995. 274 p.

LENHARO, S. L. R. **Caracterização mineralógica e tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfatos.** Tese de Mestrado, Escola Politécnica, USP. São Paulo, 1994.

LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C. **Terras raras no Brasil: reservas e características químico-mineralógicas de suas ocorrências e depósitos.** In: O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. p. 69-144.

LO, C. **The false monopoly: China and the rare earths trade.** (2015). Disponível em: <<https://www.mining-technology.com/features/featurethe-false-monopoly-china-and-the-rare-earths-trade-4646712/>>. Acesso em: jul. de 2018.

MATUSIEWICZ, H. Wet digestion methods. In: MESTER, Z; STURGEON, R. **Sample preparation for trace elemento analysis.** VOLUME XLI. Ottawa, Elsevier; 2003. p. 193-228

NEUMMAN, R. **Caracterização tecnológica dos potenciais minérios de de terras raras de catalão I.** Tese de Doutorado, USP. São Paulo, 1999.

ODDO, G. **Die Molekularstruktur der radioaktiven atome.** Journ. Chim. Phys, 1913. p. 260–268

OLIVEIRA, S. M. B. de; IMBERNON, R. A. L. **Weathering and REE concentration in Catalão I carbonatitic complex.** Central Brazil. Journal of South Amer. Earth Sci., n. 11 (4): 1998. p. 379-388.

PRASADA RAO, T.; KALA, R. **On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides.** *Talanta* 63, 2004. p. 949-959.

RAJENDRAN J.; THAMPI P. K.; BALASUBRAMANIAN G. **Determination of rare earth elements in garnet minerals, geological materials by inductively coupled plasma–atomic emission spectral and mass spectral analysis.** *Analytical Letters*, 39: 2006. p. 2297-2306.

RAMOS, S. J. et. al. **Rare earth elements in raw materials and products of the phosphatefertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases.** *Journal of Geochemical Exploration* 168, 2016. p. 177-186.

REIS, M. L. M. dos; ZAMUNÉR FILHO, A. N. **Mapeamento das províncias de elementos terras raras no Brasil.** In: 15 congresso de ensino, pesquisa e extensão - UFG, 2018, Goiânia. Anais do congresso de ensino, pesquisa e extensão, 2018. p. 2001-2001.

RIBEIRO, C. C. **Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do Complexo Carbonatítico Catalão I, GO.** Tese de doutorado, Instituto de Geociências, UNB, Brasília, 2008. 473 p.

RÖHR, C. **Chemie der Metalle.** (2018). Disponível em: <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_7_1.html>. Acesso em ago. de 2018.

GLOE, K. et al. **Supramolecular Chemistry in Solvent Extraction: Toward Highly Selective Extractants and a Better Understanding of Phase-Transfer Phenomena.** In: SENGUPTA, A. K.; MOYER, B. A. Ion Exchange and solvent extraction: Supramolecular aspects of solvent extraction. Vol. 27. CRC PressTaylor & Francis Group, 2014. p. 1-48.

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. **Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas**. Quim. Nova, Vol. 37, No. 4, 2014. p. 753-760

SUN, T. et al. **Apatite concentrate, a new source of rare earth elements**. In: Rare metal technology, Orlando, 2015. Switzerland: Springer International Publishers, 2016. p. 145-156.

TOLEDO M. C., et al. **Fosfatos aluminosos com ferro do grupo da Crandalita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Juquiá e Tapira (Brasil) e Chiriguelo (Paraguay)**. Revista Brasileira de Geociências, 34(4), 393–406, 2002.

ULIANA, D. **Caracterização tecnológica do minério de fosfato do Complexo Alcalino de Salitre, MG – Área Fosfertil**. Dissertação. Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 210 p.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey**. 2018. 200 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.3133/70194932>>. Acesso em: jul. de 2018.

VALARELLI, J. V. **O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Astronomia, USP, 1971. 101 p.

VIEIRA, E. V.; NEUMANN, R; LINS, F. A. F. **Concentração do minério saprolítico laterítico de terras raras do Córrego do Garimpo, Catalão-GO**. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, 17, 2. Águas de São Pedro, 1998. p. 35-52.

VONCKEN, J. H. L. **The Rare Earth Elements**. Netherlands: Springer Briefs in Earth Sciences; 2016.

WALAWALKAR, M.; NICHOL, C. K.; AZIMI, G. **Sustainable processing of phosphogypsum waste stream for the recovery of valuable rare earth elements**. In: REWAS 2016: TOWARDS MATERIALS RESOURCE SUSTAINABILITY, 2016, Nashville. Switzerland: Springer International Publishers, 2016. p. 107-112.

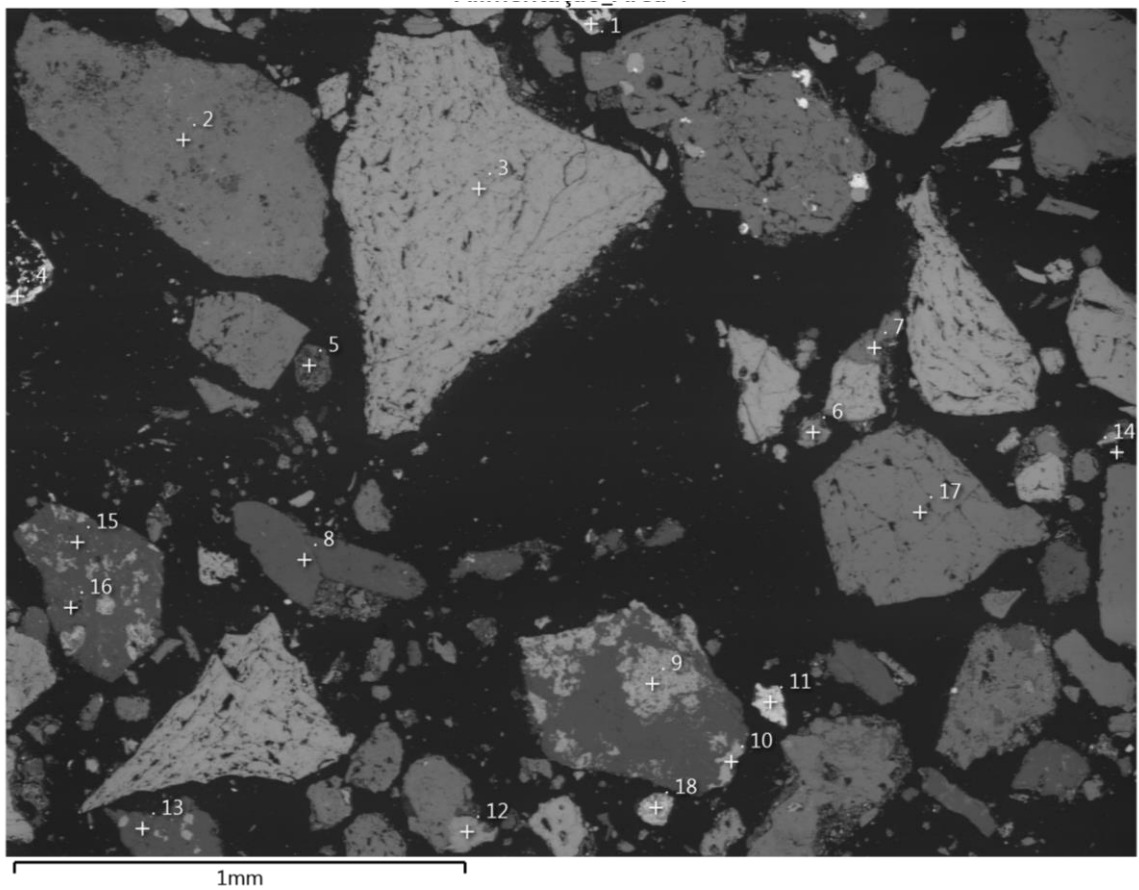
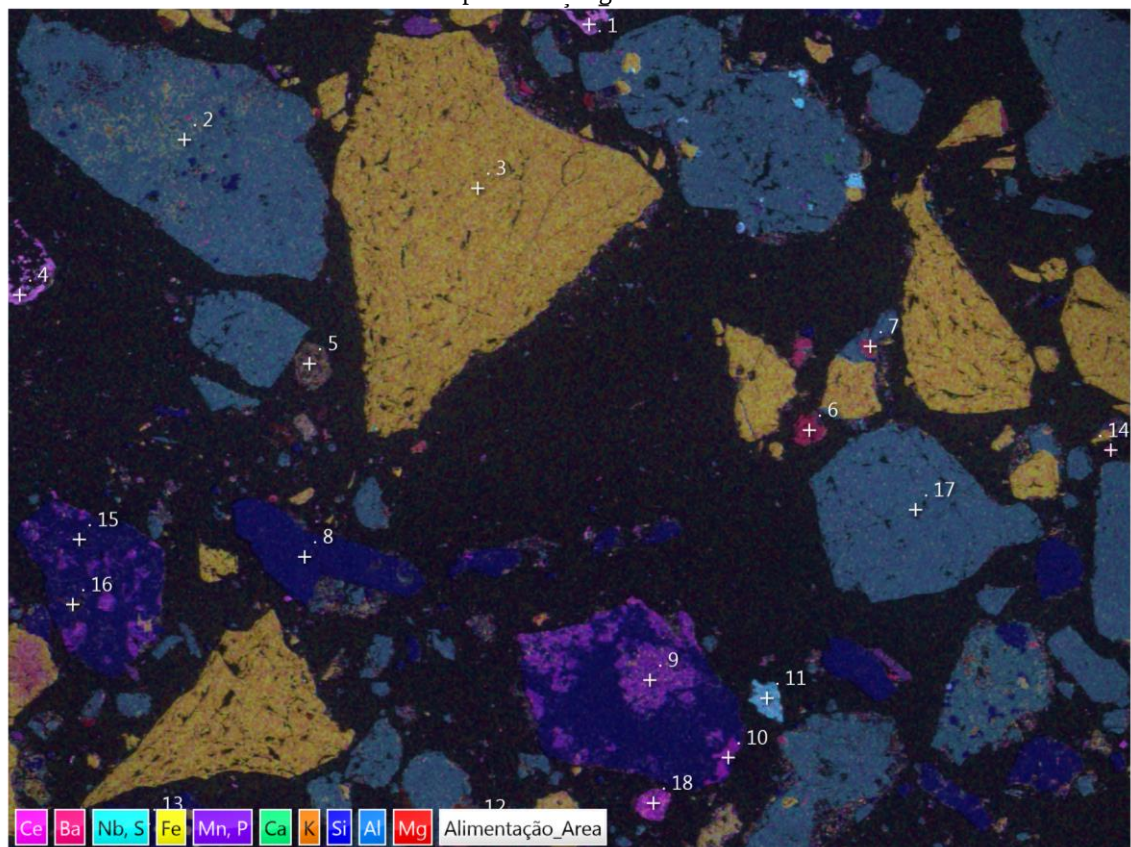
XIE, F. **A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions**. Minerals Engineering 56, 2014, p. 10-28.

ZAWISZA, B. et al. **Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review**. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, p. 26.

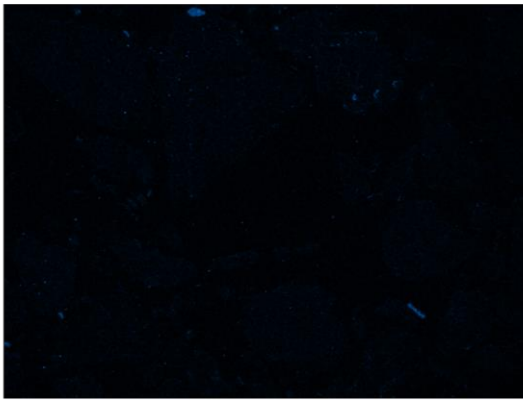
ZHANG, J. ZHAO, B. SCHREINER, B. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Switzerland: Springer International Publishing. 2016. 273 p.

APÊNDICE

APÊNDICE A. Mapas composicionais individuais da amostra [1] (Produto da moagem primária) obtido por EDS a partir de imagem de MEV.

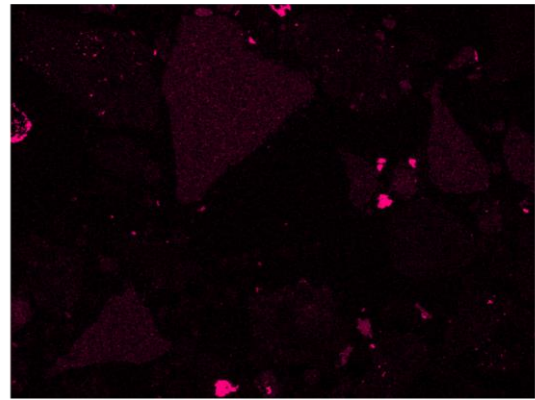


Al K α 1



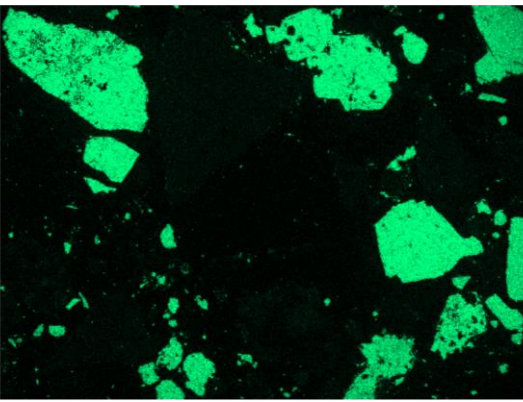
1mm

Ba L α 1



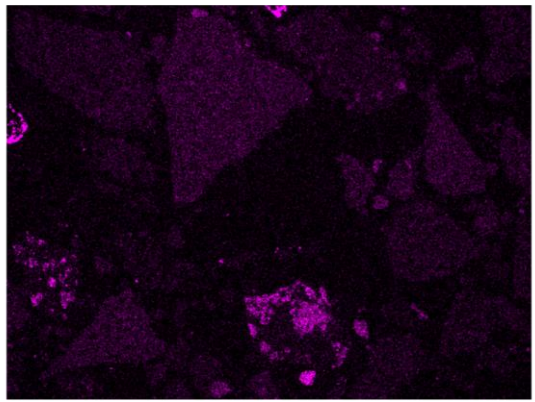
1mm

Ca K α 1



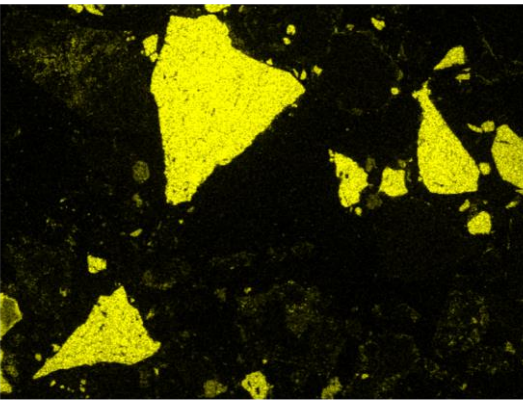
1mm

Ce L α 1



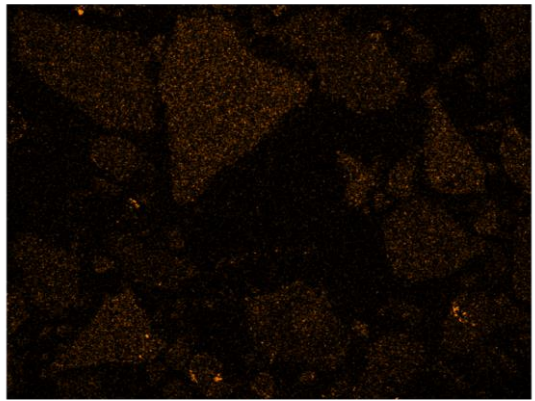
1mm

Fe K α 1



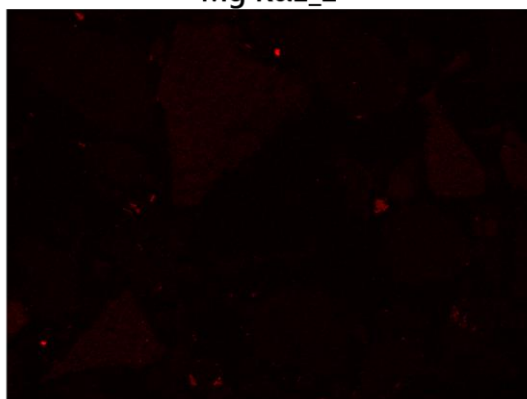
1mm

K K α 1

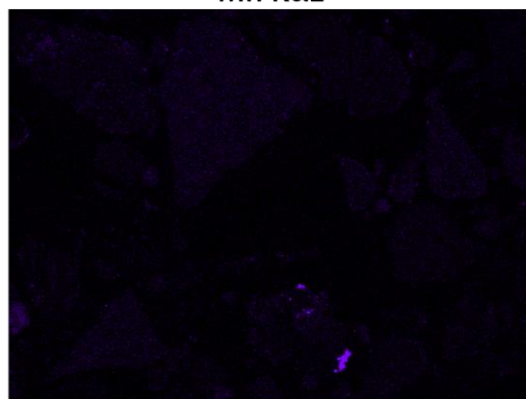


1mm

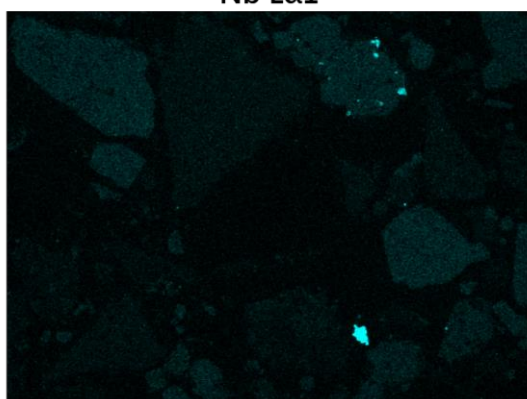
Mg K α 1_2



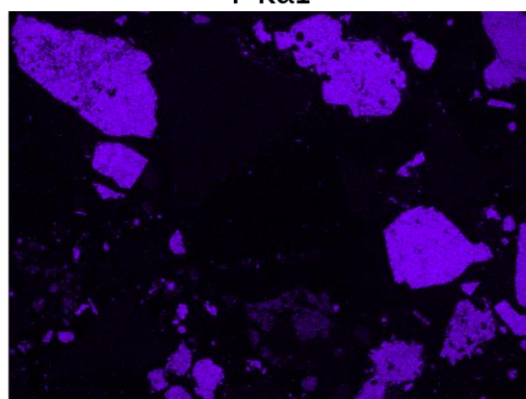
Mn K α 1



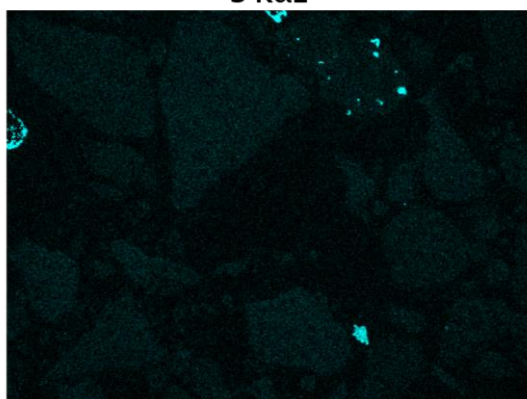
Nb L α 1



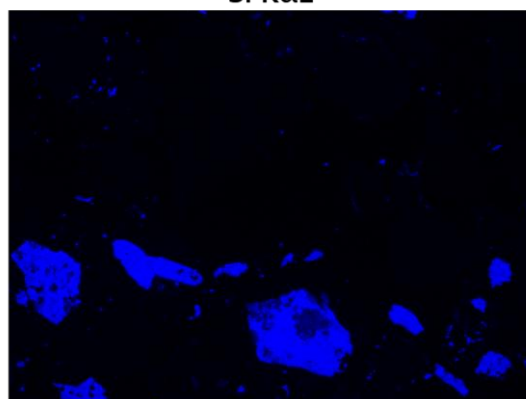
P K α 1

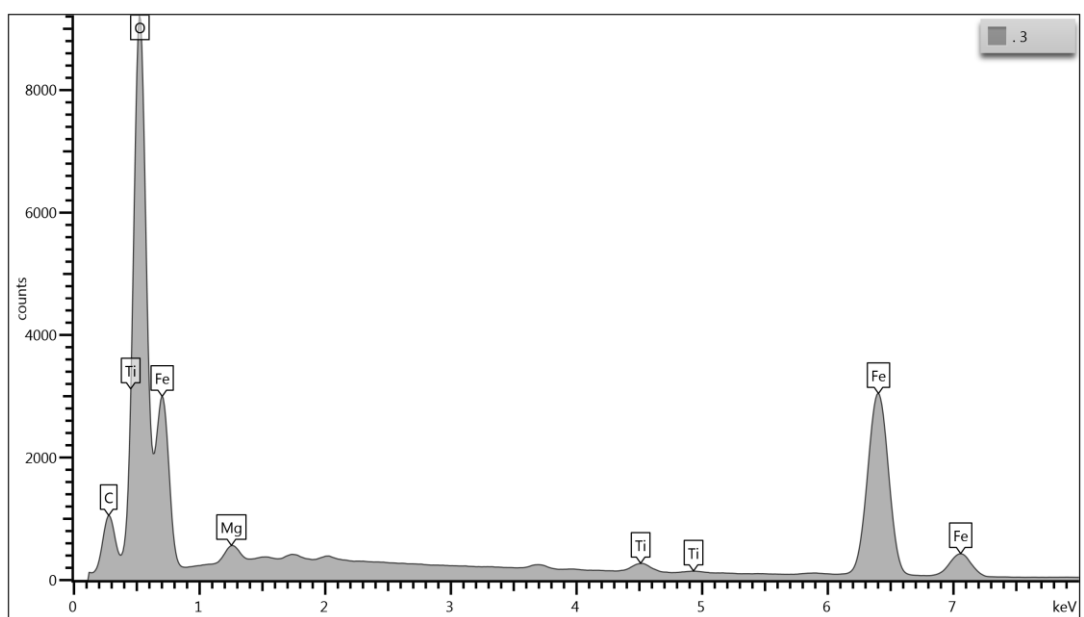
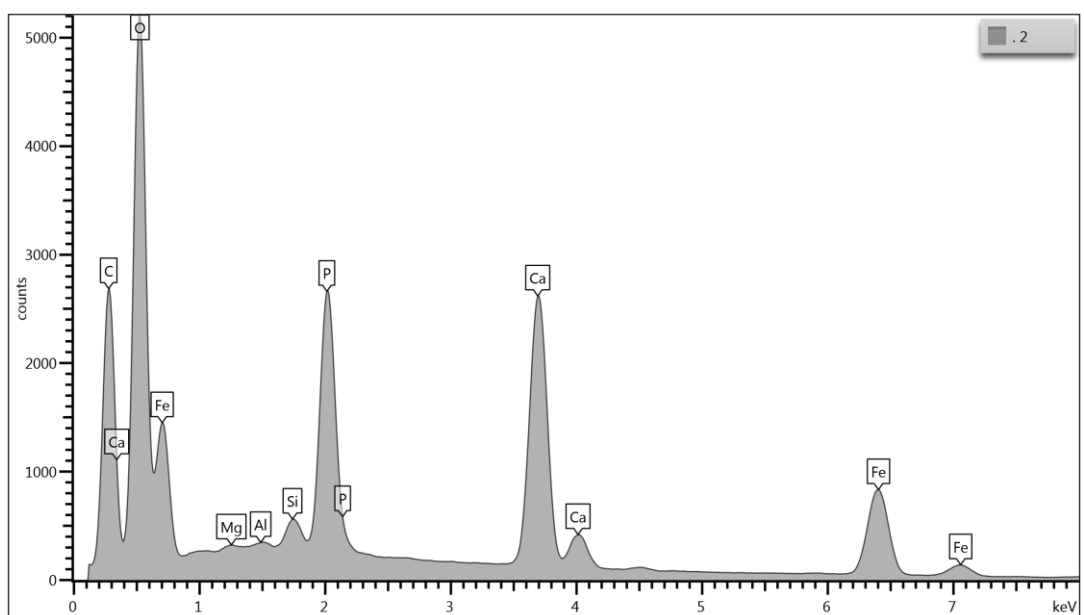
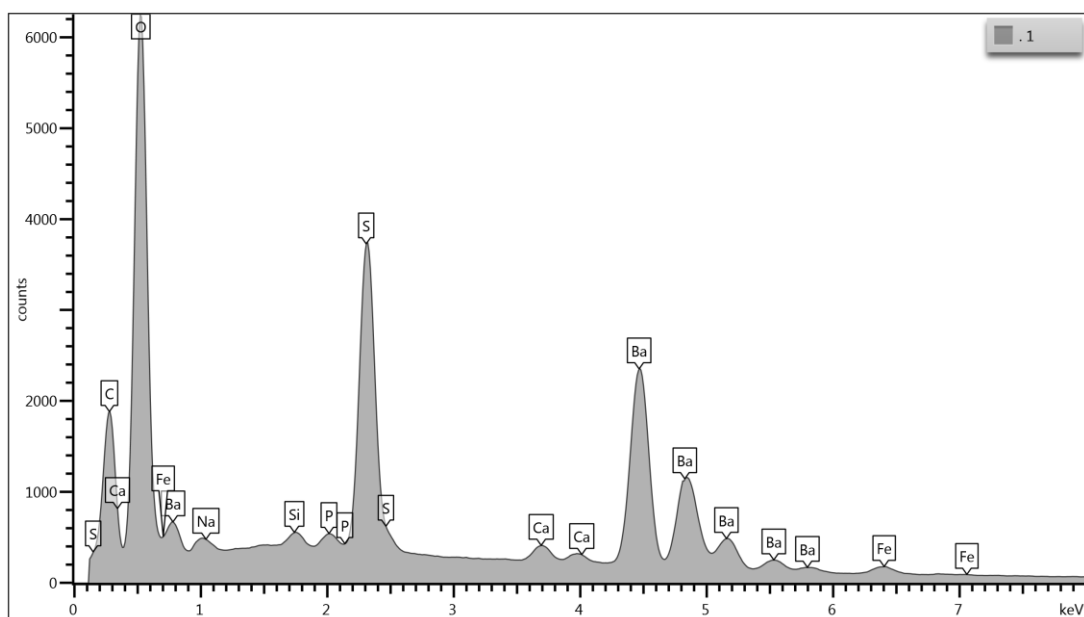


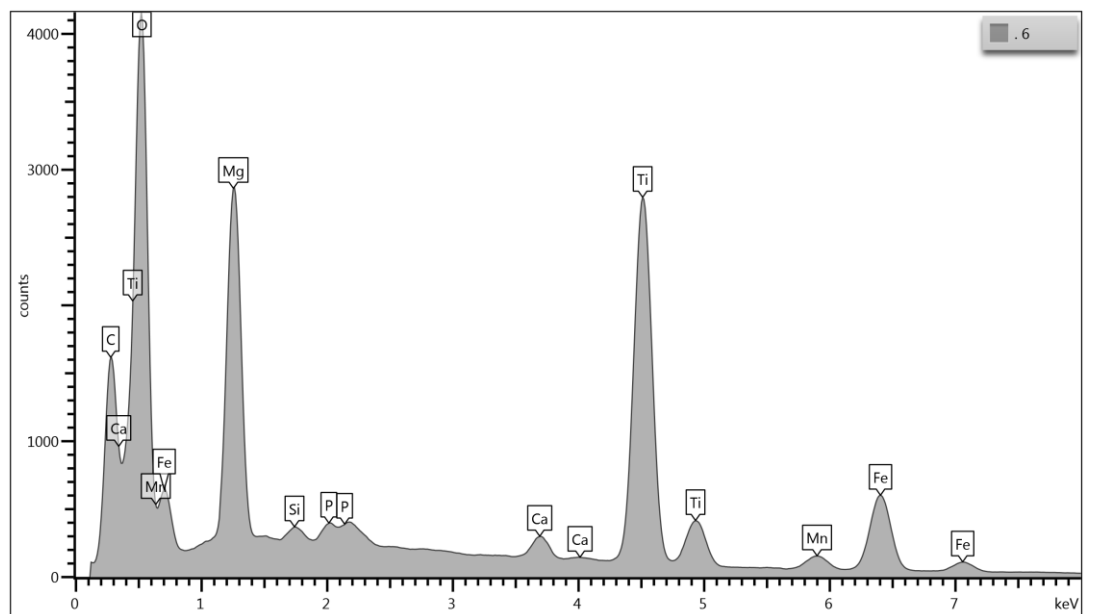
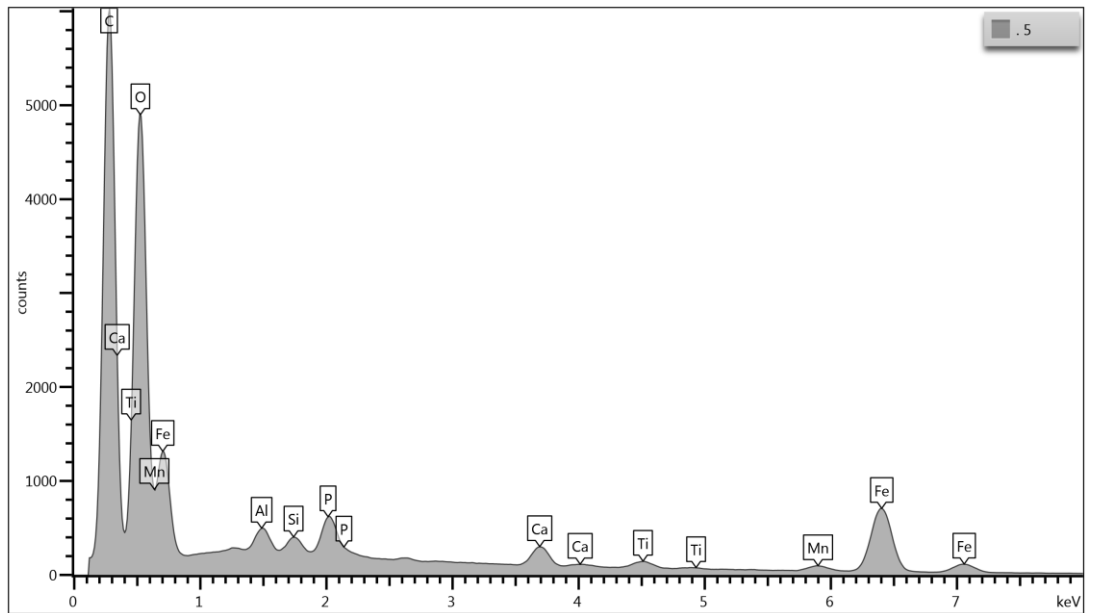
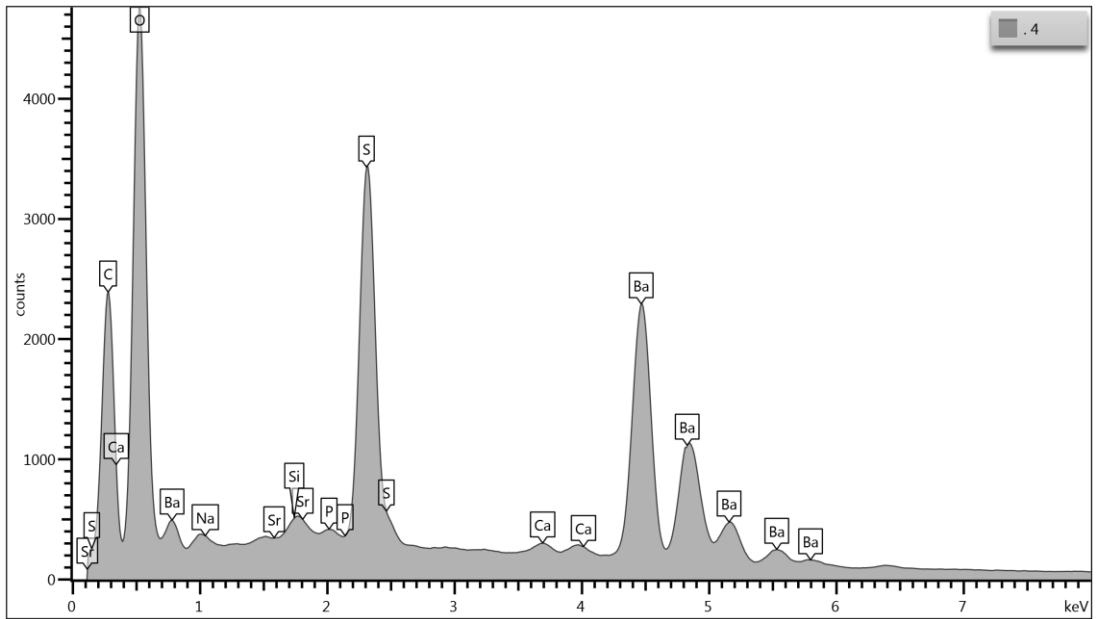
S K α 1

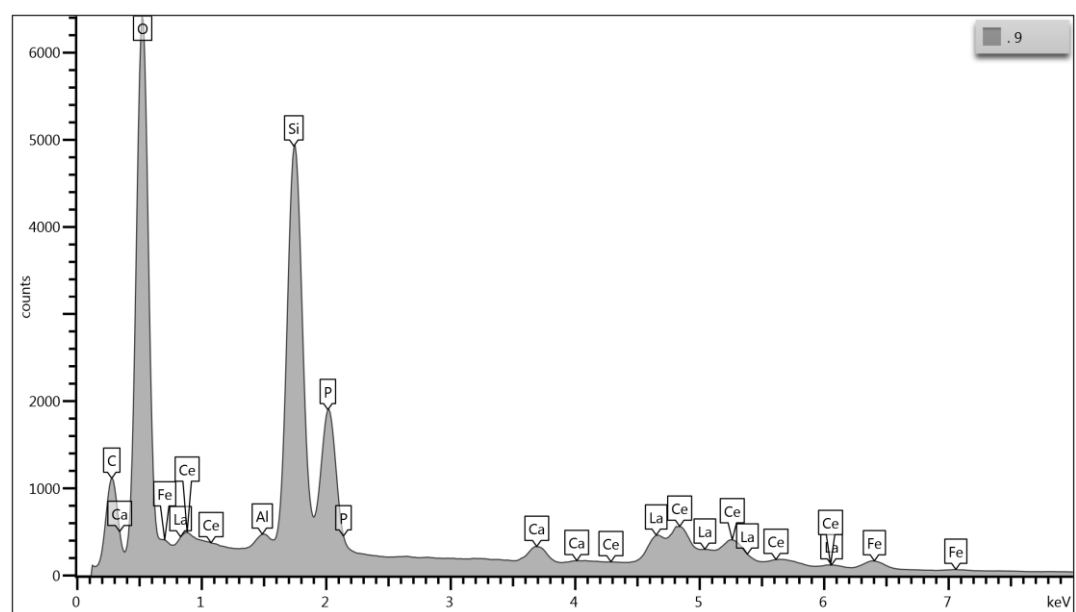
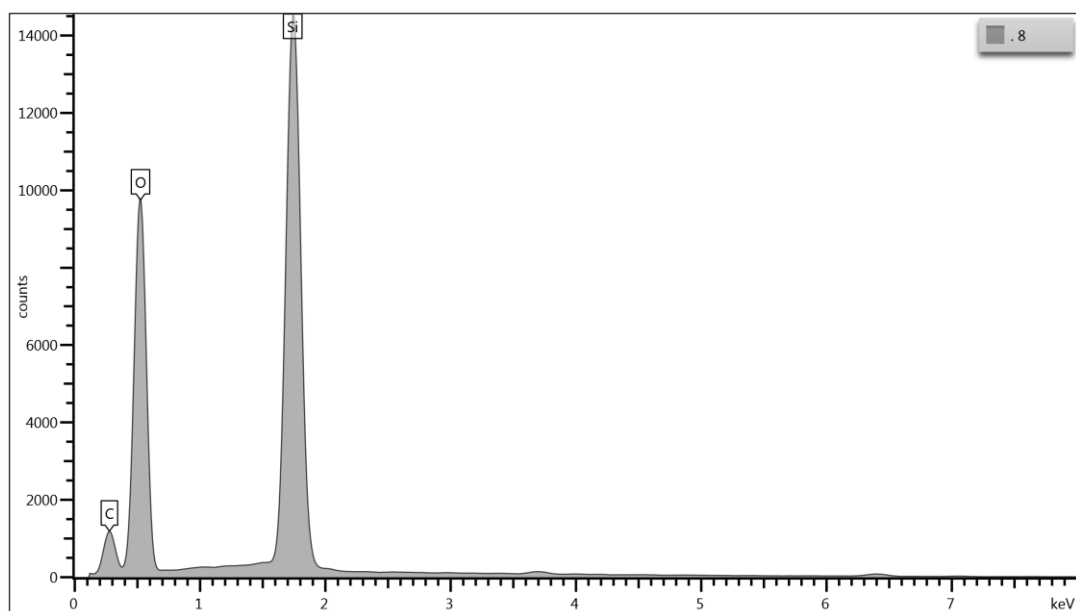
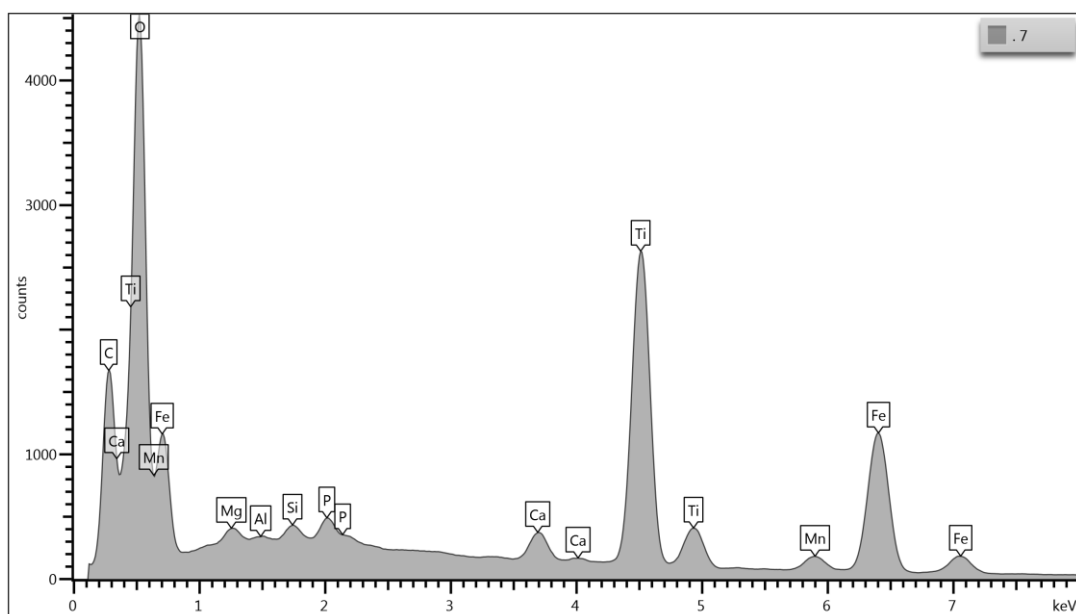


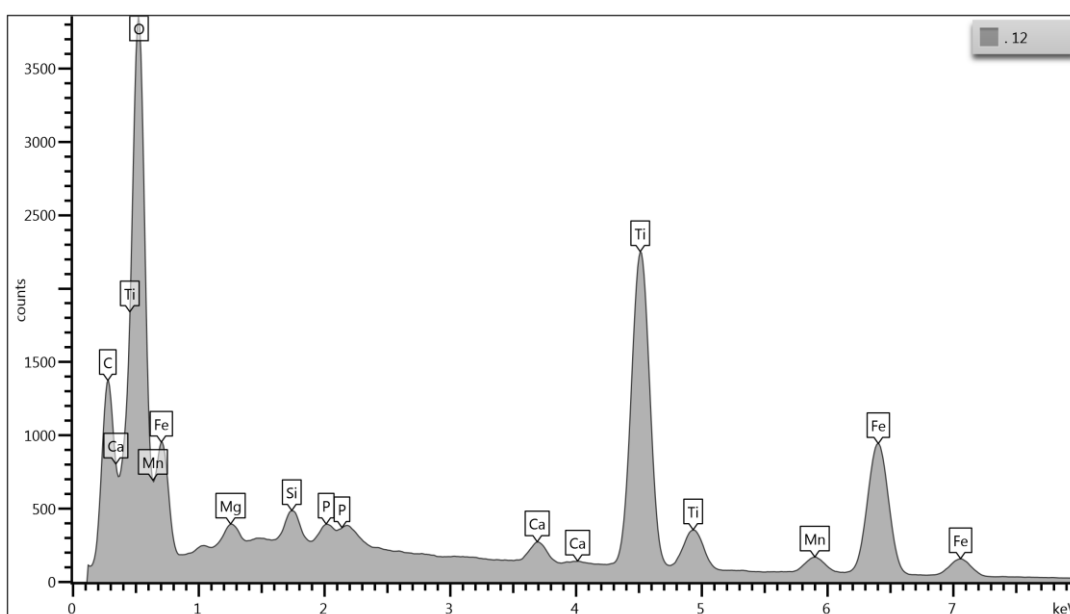
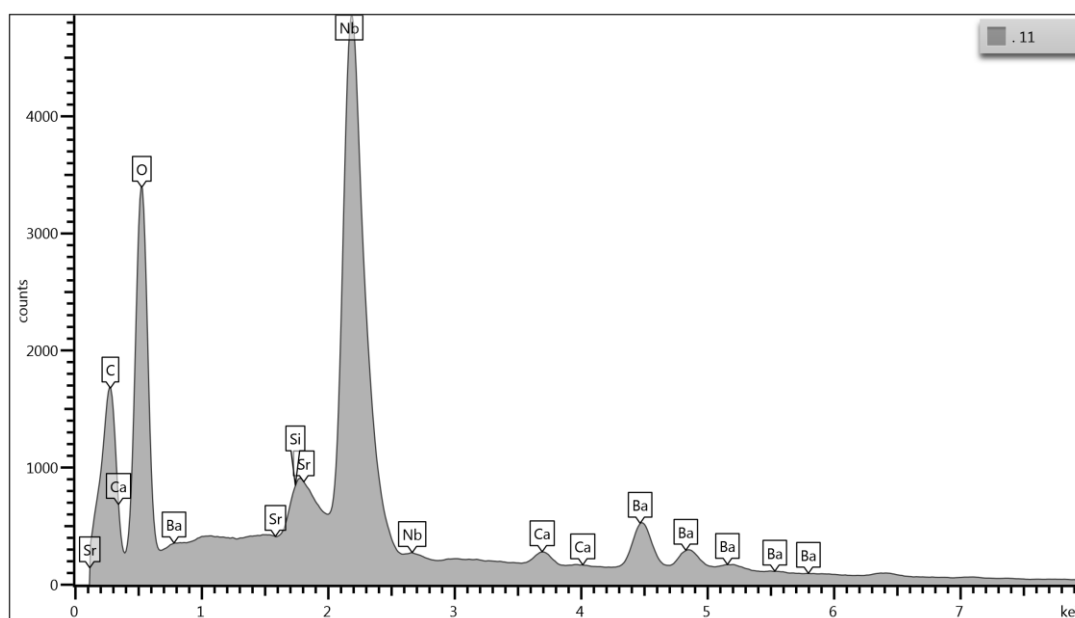
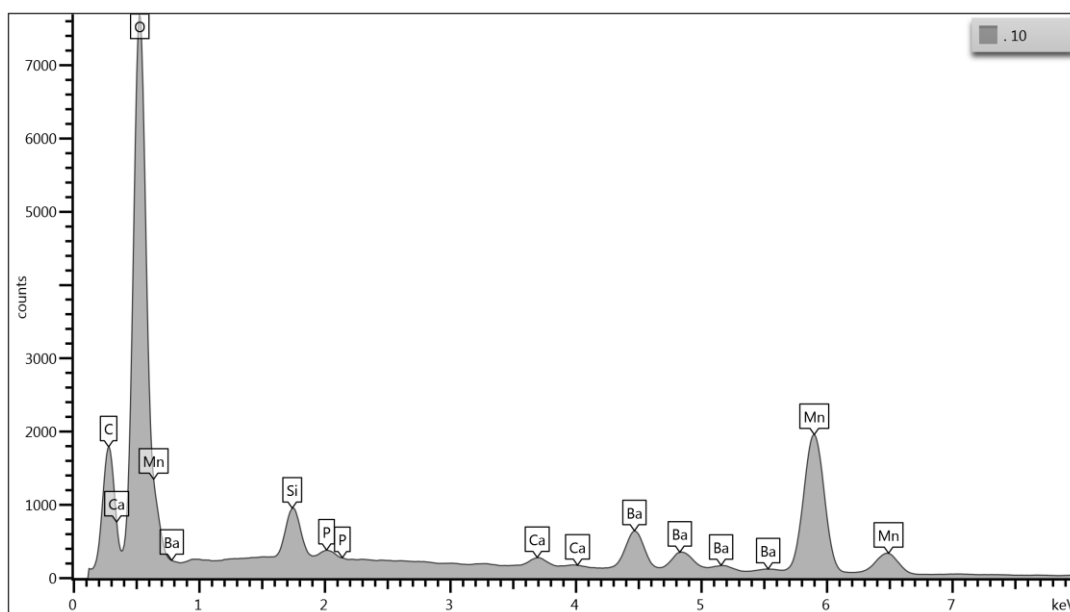
Si K α 1

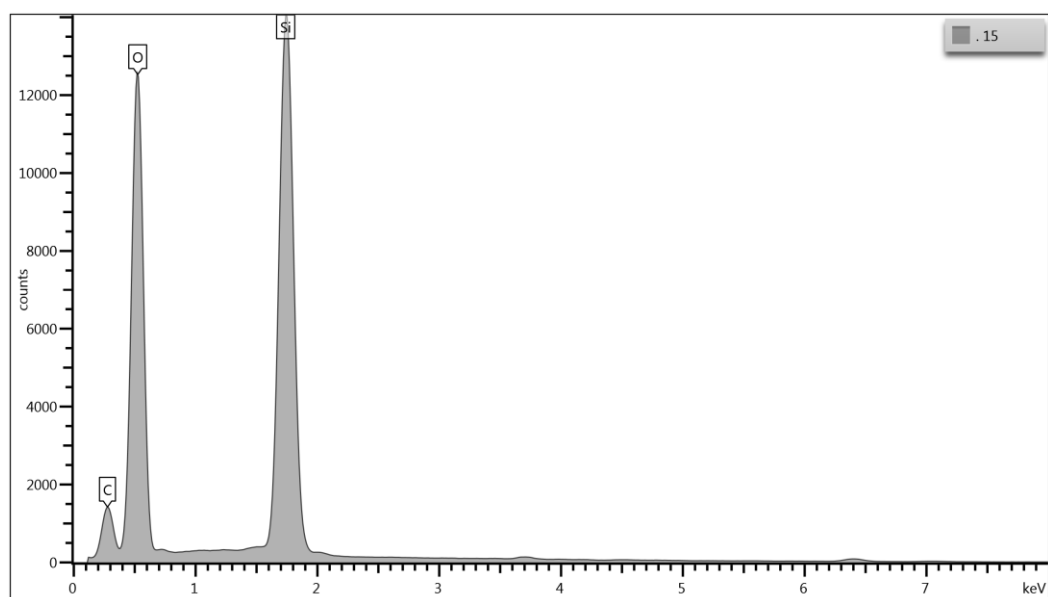
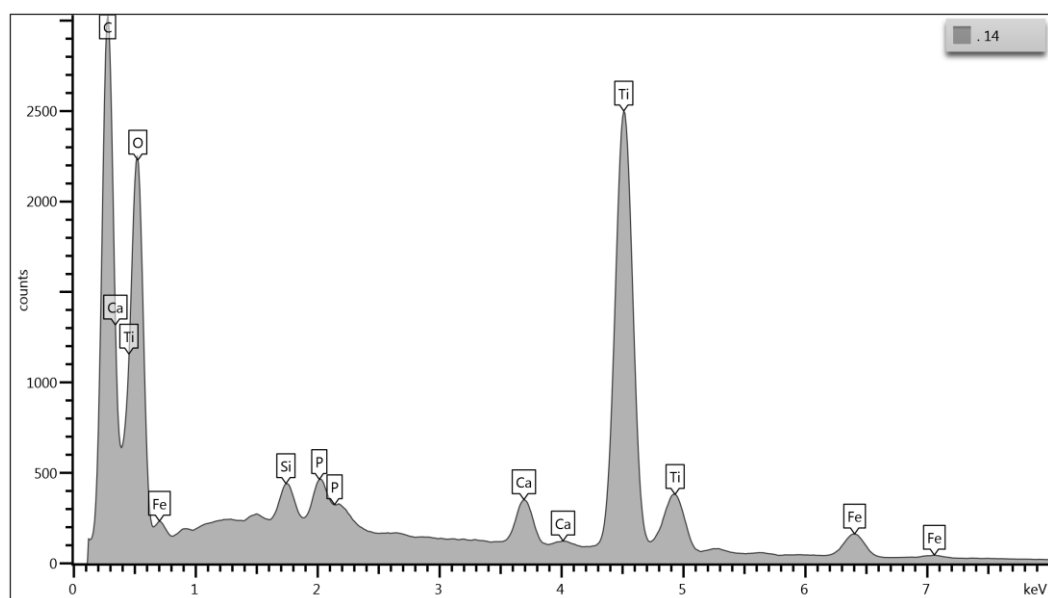
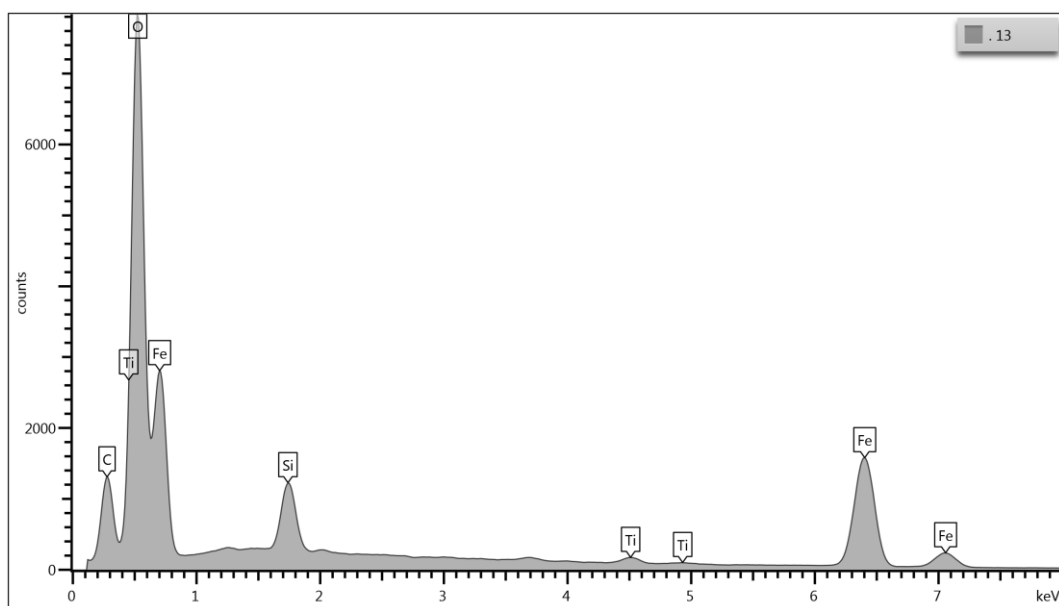


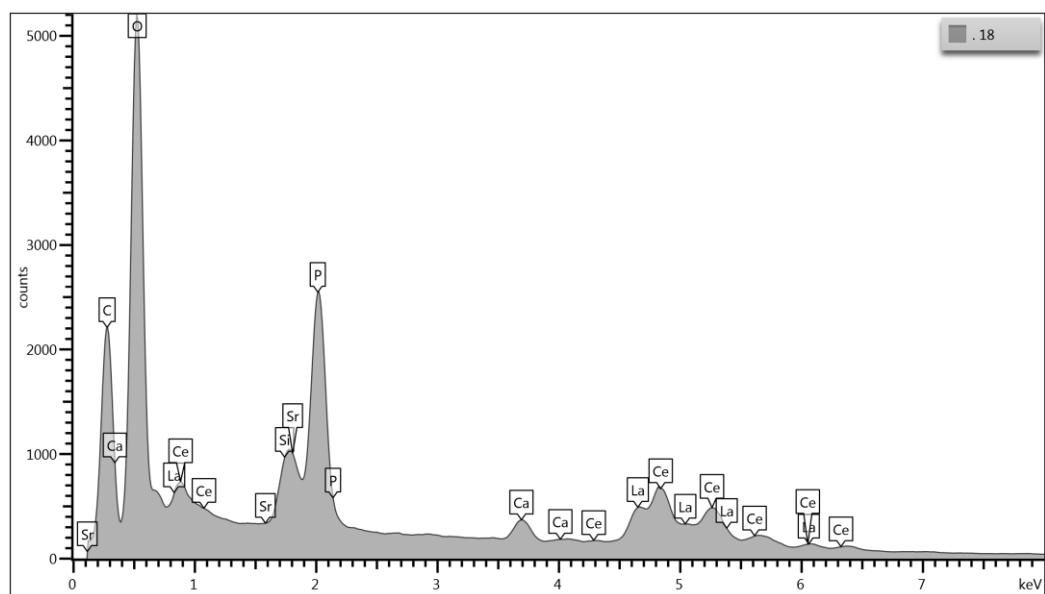
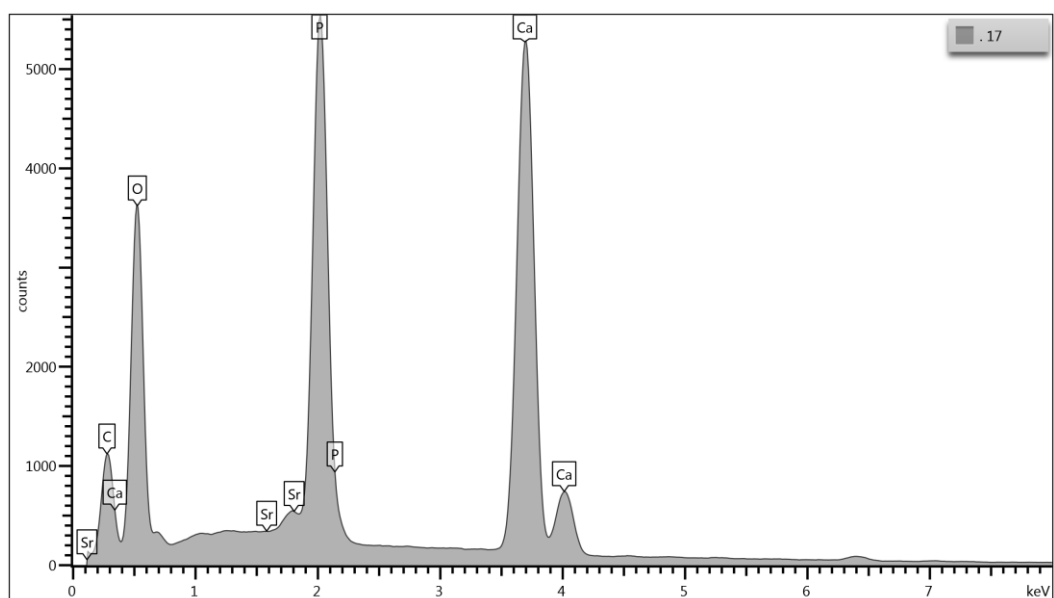
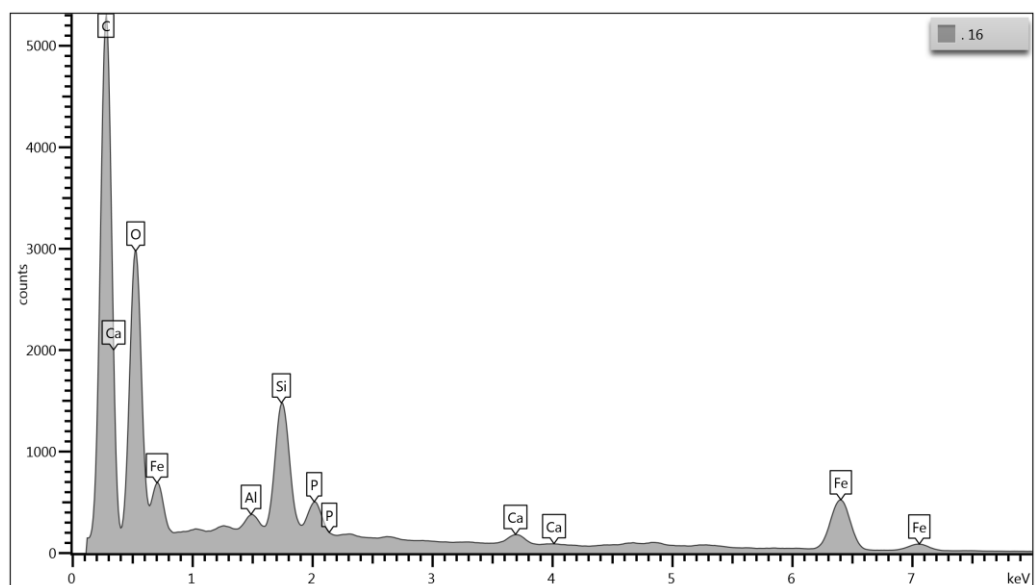






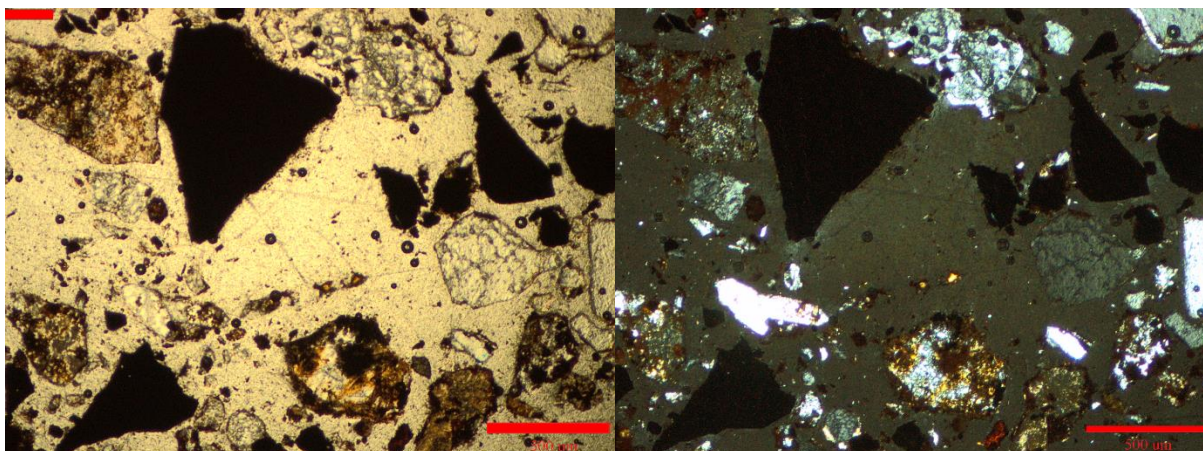




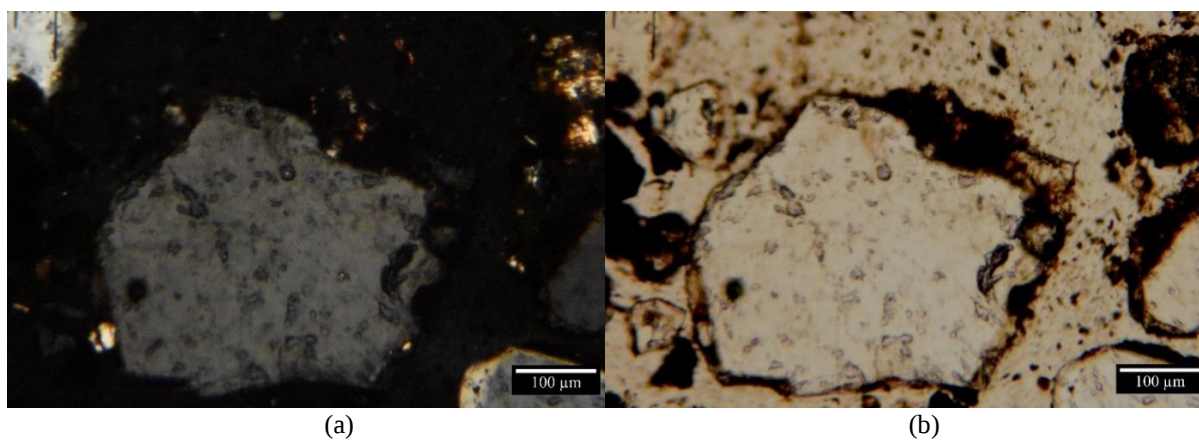


APÊNDICE B. Fotografias dos minerais da amostra [1] (Produto da moagem primária).

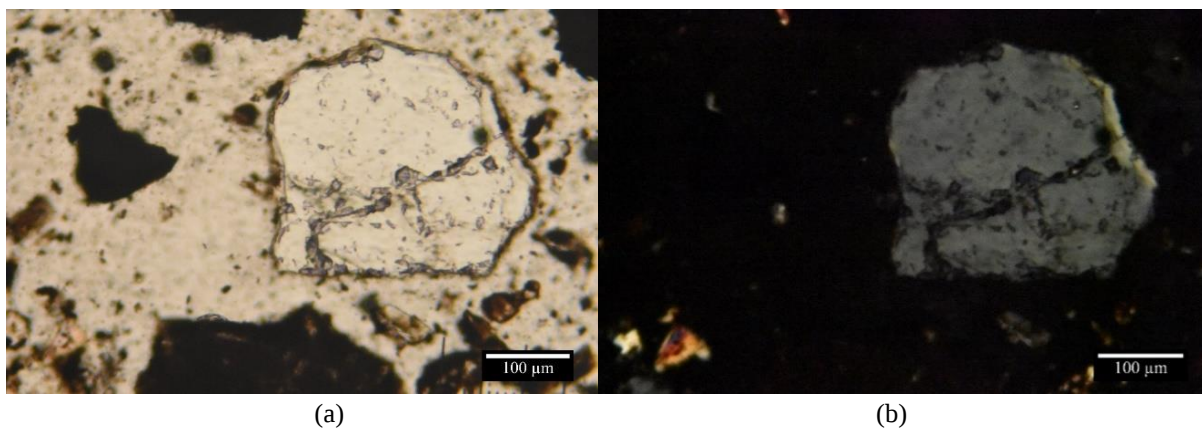
Fotografia da região analisada em MEV tirada em microscópio petrográfico. a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



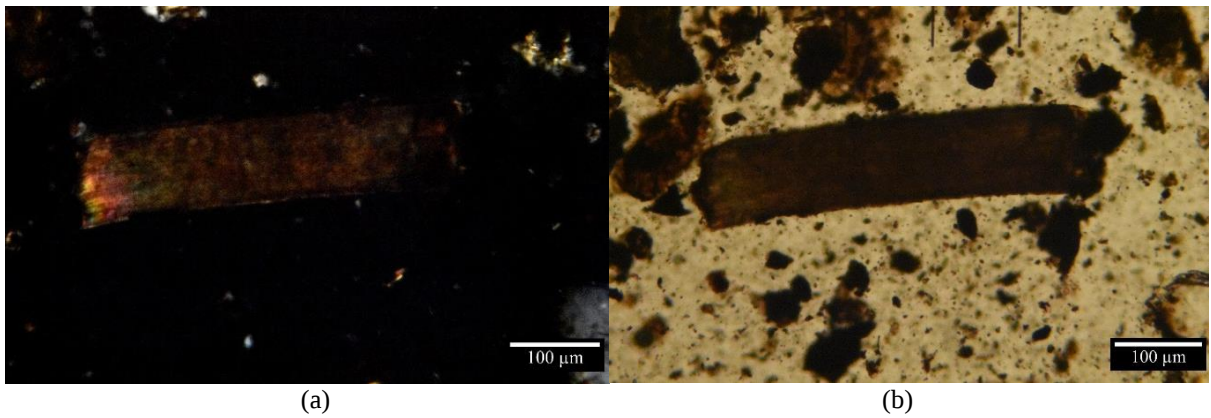
Fotografia de apatita tirada em microscópio petrográfico; (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



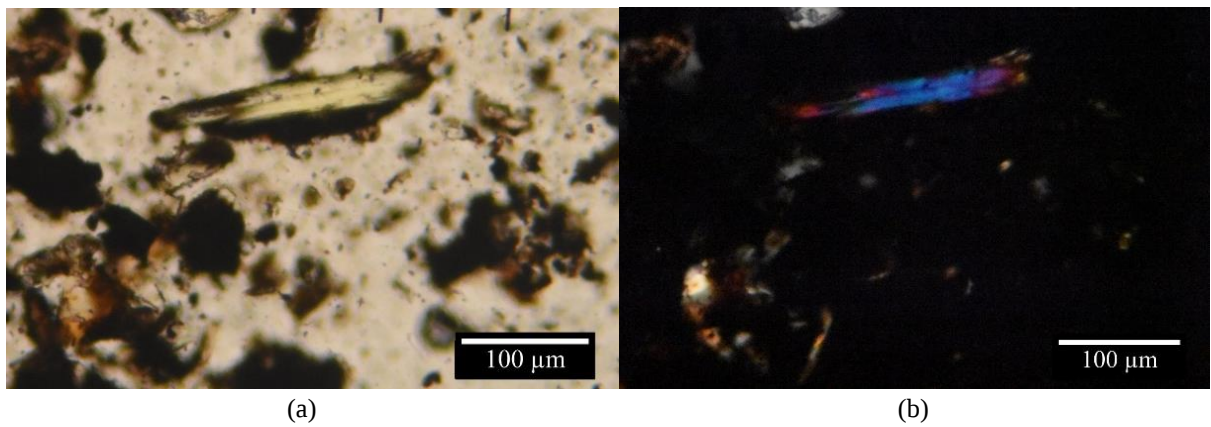
Fotografia de apatita tirada em microscópio petrográfico; (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



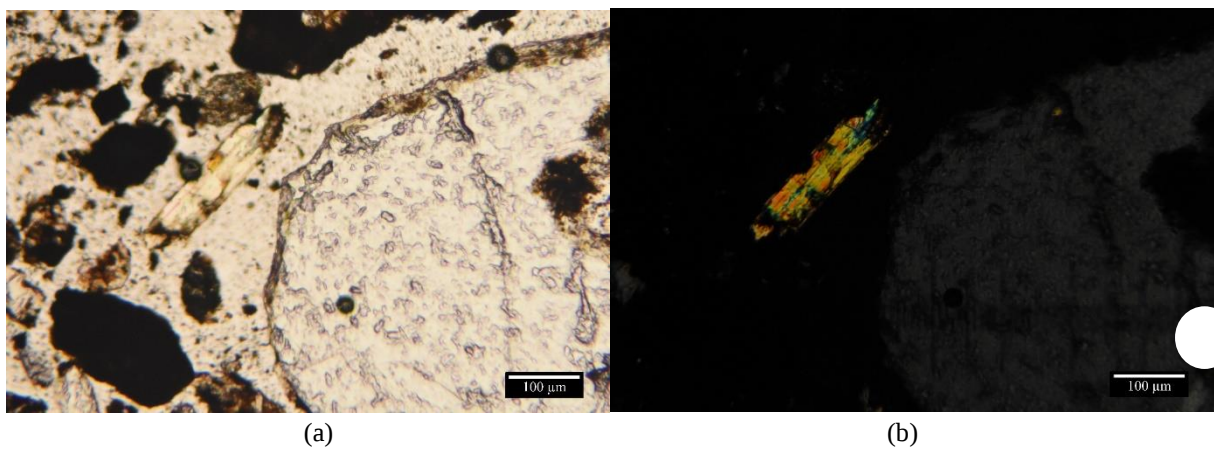
Fotografia de mineral micáceo em microscópio petrográfico; (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



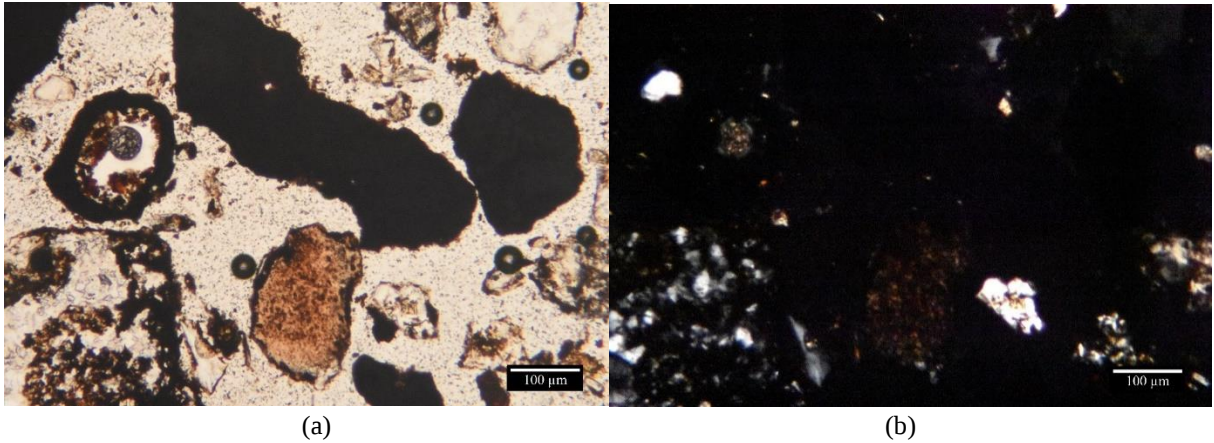
Fotografia de mineral micáceo em microscópio petrográfico (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



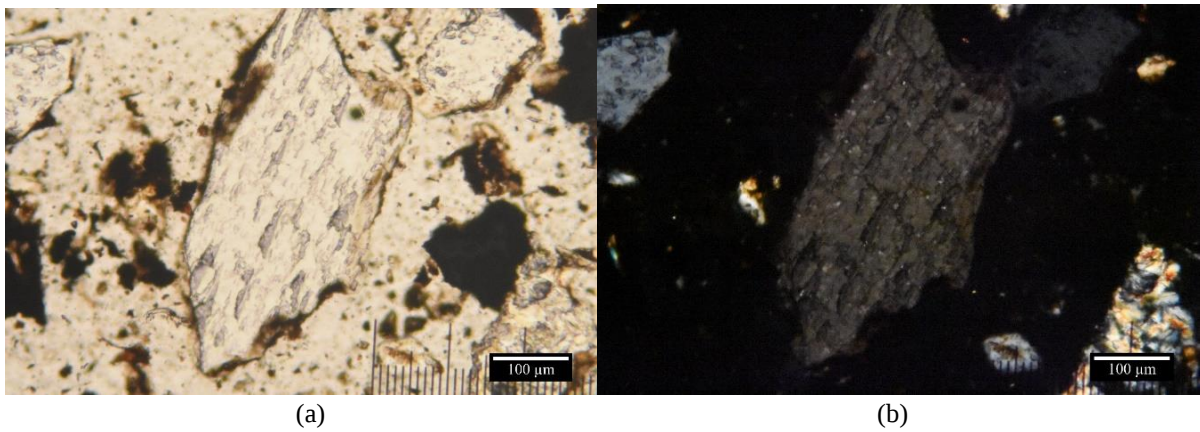
Fotografia de mineral micáceo ao lado de apatita tirada em microscópio petrográfico; (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



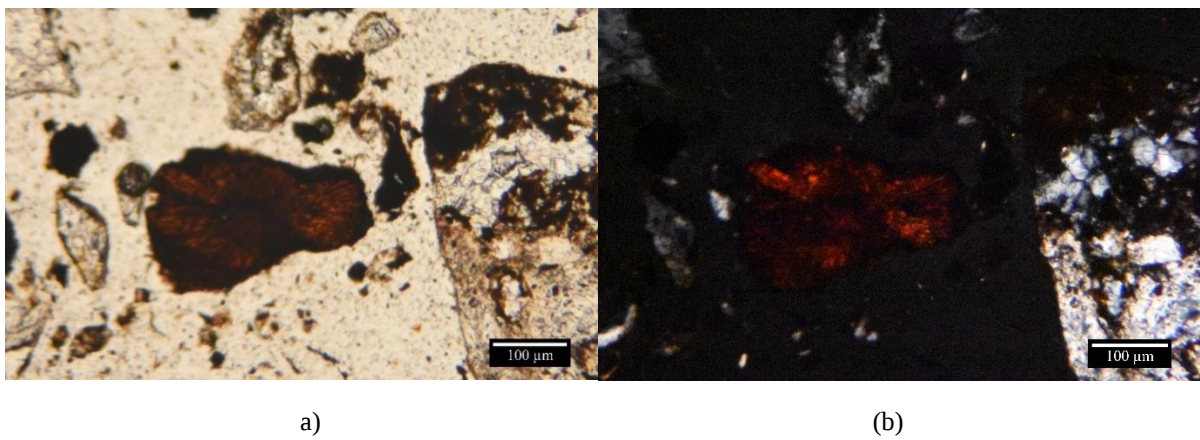
Fotografia de minerais variados tirada em microscópio petrográfico; (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



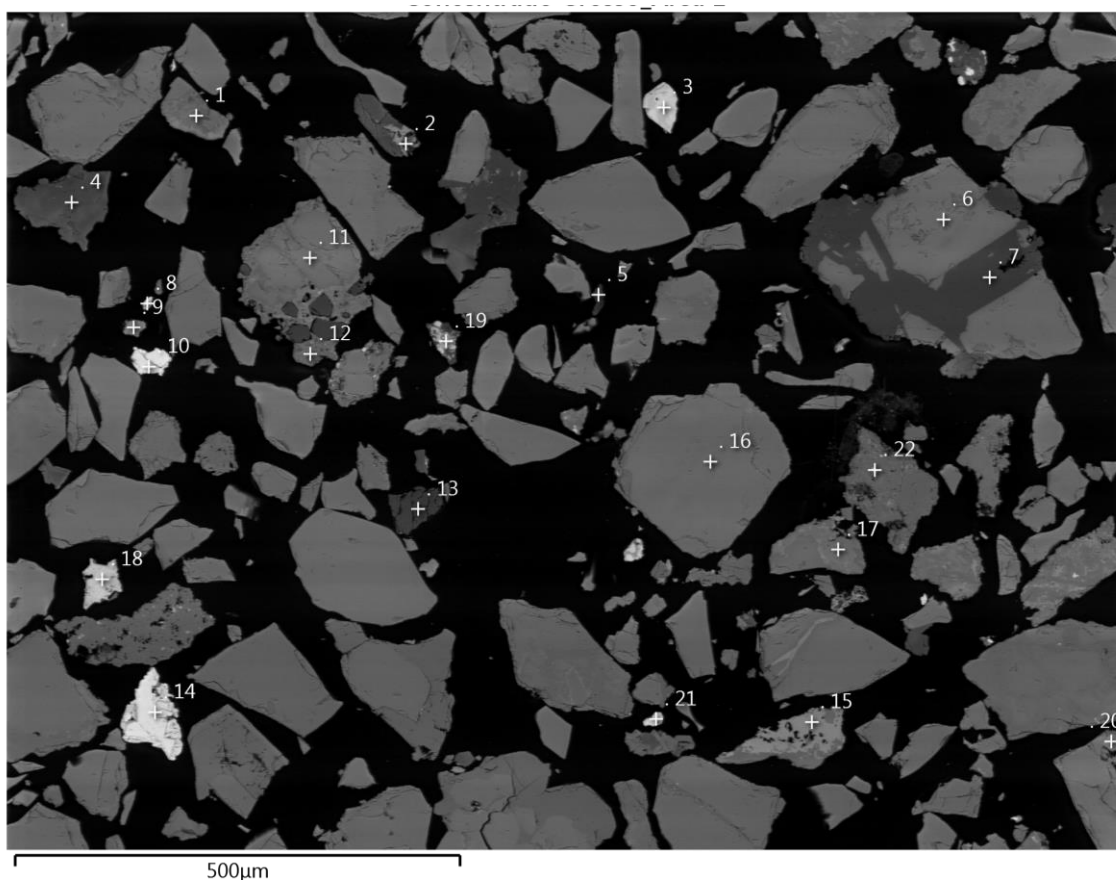
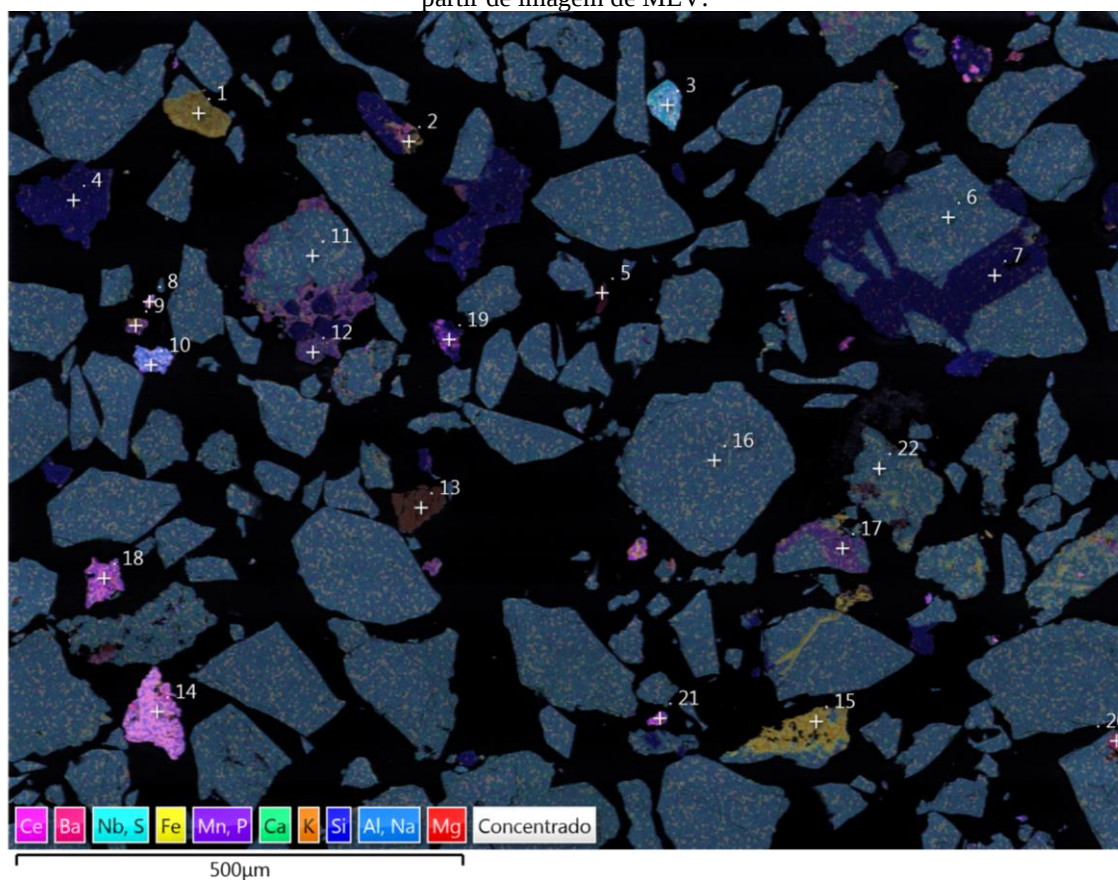
Fotografia de dolomita tirada em microscópio petrográfico (a) sob luz natural; (b) com analisadores cruzados.



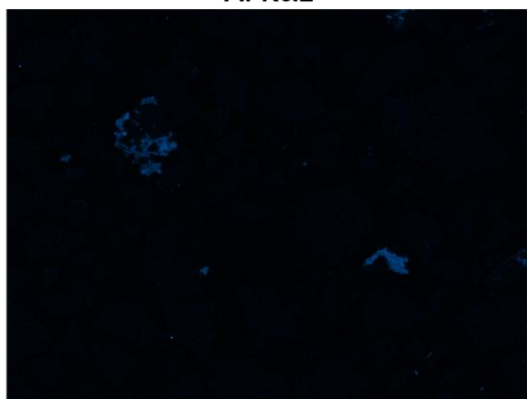
Fotografia de óxido ferro (mineral avermelhado), tirada em microscópio petrográfico sob luz natural.



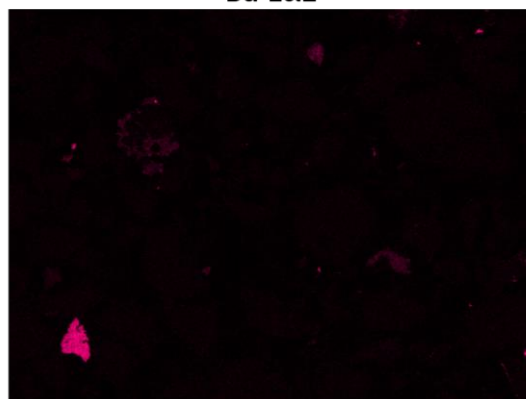
APÊNDICE C. Mapas composicionais individuais da amostra Concentrado Convencional obtido por EDS a partir de imagem de MEV.



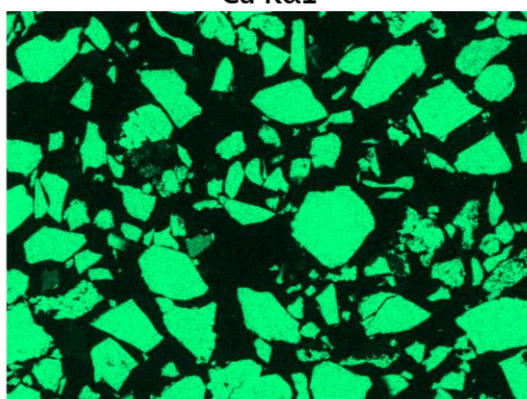
Al K α 1



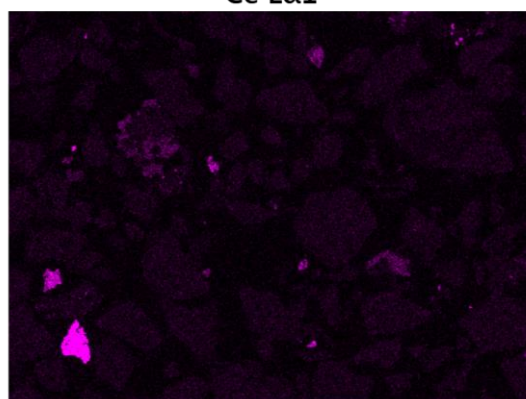
Ba L α 1



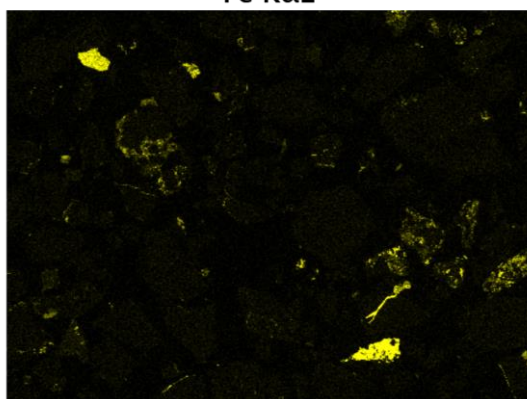
Ca K α 1



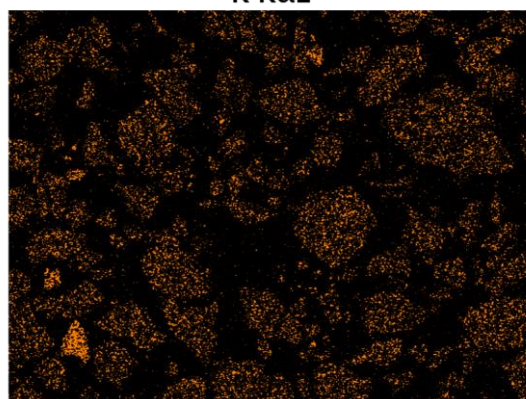
Ce L α 1



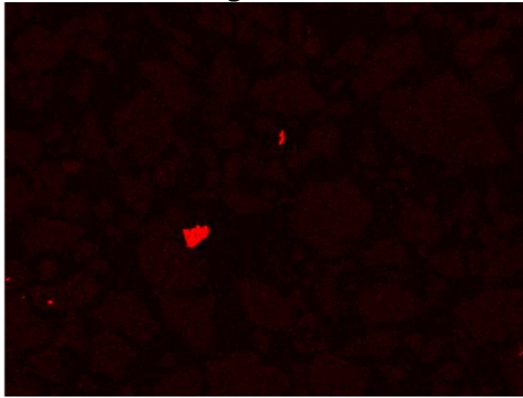
Fe K α 1



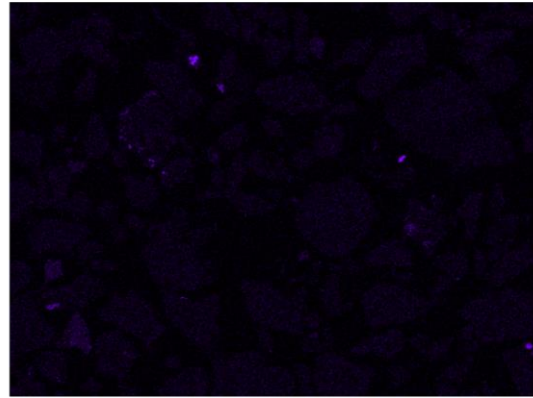
K K α 1



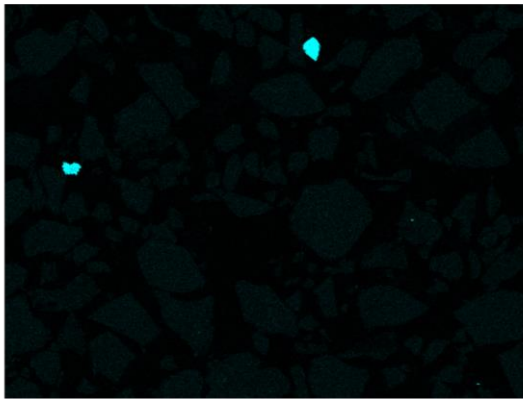
Mg K α 1_2



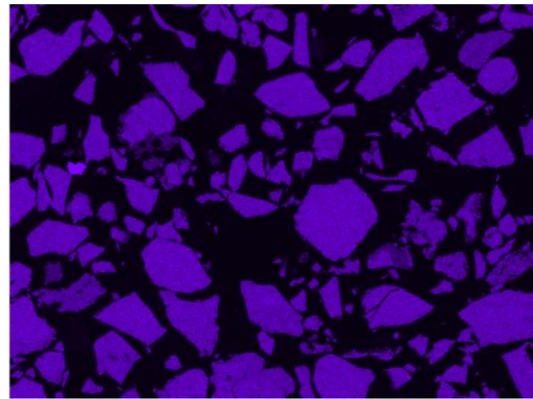
Mn K α 1



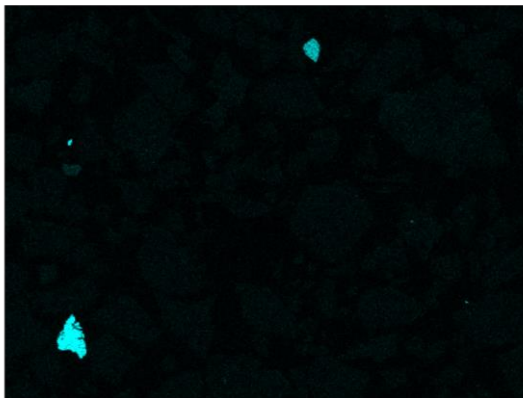
Nb L α 1



P K α 1



S K α 1



Si K α 1

