

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**

**THAIS BORTOLOTTI GONÇALVES**

**REVISÃO DA SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS VIA  
HIDROMETALURGIA DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS**

**São Paulo**  
**2021**

**THAIS BORTOLOTTI GONÇALVES**

**REVISÃO DA SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS VIA  
HIDROMETALURGIA DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS**

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais

**Orientador: Prof. Dr. Guilherme B. Lenz e  
Silva**

**São Paulo  
2021**

## Resumo

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de elementos que vem ganhando cada vez mais importância no cenário mundial, uma vez que suas propriedades únicas propiciam sua aplicação em tecnologias que estão em voga no mundo do século XXI. Suas aplicações se fazem principalmente nos setores elétrico e eletrônico, na sua utilização em catálise, em materiais luminescentes, na metalurgia e na indústria de vidros e cerâmicas. As fontes minerais de terras raras estão distribuídas ao longo da crosta terrestre, entretanto, atualmente a China produz 95% do total mundialmente consumido e devido a políticas internas de seu governo adotadas a partir de 2005, além de uma possível utilização estratégica no âmbito geopolítico, o preço e a oferta destes vêm sofrendo ameaças cada vez mais intensas. O monopólio chinês deve-se, além da detenção dos recursos naturais, à detenção da tecnologia de exploração, produção e processamento dos ETR, uma vez que estes processos implicam processos de separação complexos devido à alta similaridade entre os elementos TR. A hidrometalurgia está inserida neste contexto por representar os principais processos utilizados mundialmente em toda a cadeia produtiva de terras raras. Nesse contexto, este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica a respeito dos elementos terras raras, de suas propriedades, sua ocorrência natural e de toda a cadeia de exploração, produção e processamento de minérios de ETR além do isolamento de compostos com alta pureza empregando processos hidrometalúrgicos.

**Palavras-chave:** Terras Raras, Hidrometalurgia, Lixiviação.

## **Abstract**

Rare earth elements (ETR) are a group of elements that has been gaining more and more importance on the world scenario, since their unique properties allow their application in technologies that are in vogue in the world of the 21st century. Its applications are mainly in the electrical and electronic sectors, in its use in catalysis, in luminescent materials, in metallurgy and in the glass and ceramics industry. Rare earth mineral sources are distributed along the earth's crust, however, currently China produces 95% of the total consumed worldwide and due to internal policies of its government adopted from 2005, in addition to a possible strategic use in the geopolitical scope, the price and supply of these have been increasingly threatened. The Chinese monopoly is due, in addition to the ownership of natural resources, to the ownership of the ETR exploration, production and processing technology, since these processes involve complex separation processes due to the high similarity between the TR elements. Hydrometallurgy is included in this context as it represents the main processes used worldwide throughout the production chain of rare earths. In this context, this work presents a literature review regarding rare earth elements, their properties, their natural occurrence and the entire chain of exploration, production and processing of ETR ores, in addition to the isolation of compounds with high purity using hydrometallurgical processes.

**Keywords:** Rare Earths, Hydrometallurgy, Leaching.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Tabela Periódica dos Elementos.....	11
<b>Figura 2</b> - Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre em função do número atômico.....	12
<b>Figura 3</b> - Contração Lantanídica .....	13
<b>Figura 4</b> - Estimativas das principais reservas mundiais de OTR respectivas percentagens em termos do total mundial (132 milhões de t).....	14
<b>Figura 5</b> – Etapas envolvidas em processos hidrometalúrgicos .....	17
<b>Figura 6</b> - Cristalização seletiva do La.....	22
<b>Figura 7</b> - Ilustração da separação dos componentes B e C por cromatografia de troca iônica.....	26
<b>Figura 8</b> – Etapas da técnica de extração por solventes .....	28
<b>Figura 9</b> - Processamento químico da bastnasita.....	37
<b>Figura 10</b> - Fluxograma esquemático do processo de SX utilizado para separação de ETR e Th da bastnasita.....	38
<b>Figura 11</b> - Processo Molycorp para obtenção de óxido de európio.....	39
<b>Figura 12</b> - Etapas do beneficiamento físico da monazita .....	40
<b>Figura 13</b> - Fluxograma simplificado da planta química de Lao Yung .....	41
<b>Figura 14</b> - Métodos de lixiviação da monazita. (a) Lixiviação ácida; (b) Lixiviação alcalina .....	42
<b>Figura 15</b> - Processamento químico da xenotima .....	43
<b>Figura 16</b> - Processo Megon para obtenção de óxido de ítrio de alta pureza .....	44
<b>Figura 17</b> - Aplicações dos elementos terras raras. ....	46
<b>Figura 18</b> - Produção global histórica de terras raras em diferentes países, em toneladas métricas. ....	51
<b>Figura 19</b> - Oscilações nos preços de Nd (A) e Dy (B) de 2009 a 2012 .....	54
<b>Figura 20</b> - Matriz de criticidade de matéria prima a médio prazo .....	56
<b>Figura 21</b> - Fluxograma simplificado das operações hidrometalúrgicas utilizadas para a reciclagem de TR de produtos EoL por SX .....	61
<b>Figura 22</b> - Fluxogramas de separação de ETR de baterias Ni-MH usando SX propostos por (a) Zhang et. al (2009); (b) Kamamori et. al (2009) .....	63
<b>Figura 23</b> - Fluxograma da lixiviação em múltiplas etapas de pós de fósforos para a obtenção de OTR, desenvolvido por OSRAM.....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Minerais de ETR, sua fórmula química e seu conteúdo total de OTR .....	15
<b>Tabela 2</b> – Métodos mais comuns de serem empregados em processos de lixiviação .....	18
<b>Tabela 3</b> – Constantes de estabilidade dos complexos formados pelos íons terras raras trivalentes.....	25
<b>Tabela 4</b> - Principais substâncias estudadas como agentes extratores no processo de extração com solvente .....	30
<b>Tabela 5</b> - Extratantes utilizados em processos de extração por solventes.....	33
<b>Tabela 6</b> - Reserva e produção mundial aproximados em 2012.....	52
<b>Tabela 7</b> - Demanda global estimada de terras raras em 2011 em toneladas/ano...	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CODEMIG	Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais
EoL	End-of-Life
ETR	Elementos Terras Raras
ETRL	Elementos Terras Raras Leves
ETRP	Elementos Terras Raras Pesados
LEE	Lixo Eletrônico e Elétrico
MTR	Metais de Terras Raras
OTR	Óxidos de Terras Raras
SX	Extração por Solventes
TR	Terras Raras

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Elementos Terras Raras.....	10
2.2 Propriedades.....	12
2.3 Ocorrência.....	14
2.4 Principais Processos Hidrometalúrgicos Utilizados para a Separação de Terras Raras.....	16
2.4.1 Lixiviação.....	17
2.4.2 Separação do Licor Lixiviado: Separação Sólido-Líquido.....	19
2.4.3 Concentração e Purificação.....	19
2.4.3.1 <i>Precipitação/Cristalização</i> .....	20
2.4.3.2 <i>Oxidação e Redução Seletiva</i> .....	22
2.4.3.3 <i>Cromatografia de Troca Iônica</i> .....	23
2.4.3.4 <i>Extração por Solventes (SX)</i> .....	27
2.4.4 Recuperação do Metal.....	33
3. METODOLOGIA.....	34
4. DISCUSSÃO.....	35
4.1 Obtenção de Terras Raras a partir de Fontes Primárias.....	35
4.2 Principais Aplicações.....	45
4.2.1 Aplicações em Catálise.....	46
4.2.2 Metalurgia.....	47
4.2.3 Ímãs Permanentes.....	48
4.2.4 Cerâmicas e Vidros.....	49
4.2.5 Materiais Luminescentes.....	50
4.3 Panorama geral do mercado global de terras raras.....	50
4.4 Reciclagem de terras raras.....	56
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
Referências Bibliográficas.....	67

## 1. INTRODUÇÃO

A partir do século XX, observa-se a inserção de uma enorme quantidade de tecnologia e informação nos mais diversos segmentos produtivos. Em consequência, vários avanços nos campos técnico e científico foram alcançados, em grande parte no que tange a utilização, a síntese e o processamento de novos materiais e sua aplicação de forma economicamente eficiente e ecologicamente segura (HANH, 1994).

Nesse contexto, as terras raras (TR) começam a ganhar um novo e bastante abrangente leque de aplicações, sendo utilizadas não só na produção de “*mischmeta*” para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas; mas também como catalisadores em processos, como o tratamento de emissões automotivas e o craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers; na fabricação de supercondutores; como materiais luminescentes (fósforos) e mais recentemente em aplicações biológicas, tais como na investigação de propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas; dentre outras diversas aplicações (MARTINS et al., 2005).

Tão logo quanto as aplicações das terras raras tornaram-se mais diversificadas e houve uma crescente demanda por esses elementos, surgiu a necessidade de se ter esses materiais em uma forma mais pura. Quando utilizadas como matéria prima para o “*mischmeta*”, por exemplo, era utilizada uma liga de elementos terras raras leves (ETRL) e elementos terras raras (ETR) da mesma forma em que eram encontradas nos minerais. Por volta da década de 1970 ocorre a primeira aplicação de ETR em sua forma pura, em que európio foi utilizado como componente ativo em tubo de raios catódicos de televisões. Nesse momento, a partir da necessidade de purificação, se inicia um problema global de balanço entre a utilização e a produção de ETR, variando de acordo com a demanda do mercado (BINNEMANS et al., 2015).

Agravando o problema de balanço entre utilização e produção de ETR, existem também questões geográficas; como o local de ocorrência como mineral, a disponibilidade do recurso e questões políticas envolvendo sua exportação; e a instabilidade do mercado, tornando difícil a realização de previsões de demanda para cada elemento do grupo das terras raras de forma individual (HATCH, 2012).

Assim, frente à dificuldade de obtenção desses elementos a partir de fontes minerais (fontes primárias), a reciclagem desses elementos a partir das chamadas fontes secundárias; como sucata, resíduos industriais e produtos no fim do ciclo de vida; torna-se uma alternativa economicamente interessante para diversos países, além de reduzir os impactos ambientais associados ao seu uso (JHA et al., 2016).

A recuperação das terras raras a partir de fontes secundárias pode ser realizada a partir de diferentes processos que sucedem um pré-tratamento físico cujas etapas dependem da fonte utilizada e do elemento que se deseja recuperar, mas que, de forma geral, visam a separação das partes utilizáveis e a redução do tamanho de suas partículas. Os processos hidrometalúrgicos são os mais comumente utilizados após o pré-tratamento, para separação e purificação dos ETR (SWAIN et al., 2019).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Elementos Terras Raras**

O termo “terras raras” é comumente utilizado para se referir aos elementos do grupo dos lantanídeos da tabela periódica, do lantânio (La,  $Z=57$ ) ao lutécio (Lu,  $Z=71$ ), juntamente com os elementos escândio (Sc,  $Z=21$ ) e ítrio (Y,  $Z=39$ ), destacados em vermelho na Figura 1 (MARTINS et al., 2005). Tais elementos são referidos como um grupo devido à similaridade de suas propriedades químicas de um modo geral (DE SOUSA FILHO et al., 2019).

Figura 1 - Tabela Periódica dos Elementos

**TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS**

Sociedade Brasileira de Química

Número atômico      Peso atômico padrão\*\*

Símbolo      Si

Nome      Silício

Zn - sólido    Hg - líquido    Ne - gás    Cf - sintético

\* Peso atômico convencional, se com asterisco (veja descrição: www.sbq.org.br)  
 † Inexistente, pois o elemento (e.g. Pa e Cf) carece características em amostras terrestres naturais  
 ‡ Abundância em amostras terrestres naturais

\*\* Disponível para todos os países sob o nome de tabela periódica com muitas outras informações adicionais, acesse: www.sbq.org.br/SBQtable

www.sbq.org.br      copyright © 2019 SBQ      fonte: (11) 3032-2299

Fonte: Adaptado de Sociedade Brasileira de Química (2019).

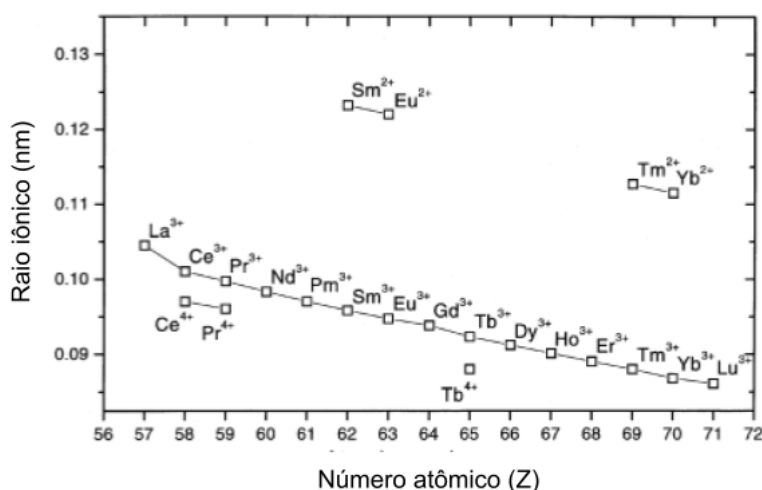
Esses elementos são divididos em dois grandes grupos com base em sua configuração eletrônica: Elementos terras raras leves (ETRL) e elementos terras raras pesadas (ETRP). O grupo dos ETRL compreende os elementos entre La e Eu. Já o grupo dos ETRP compreende os elementos entre Gd e Lu, juntamente com o Y (DE SOUSA FILHO et al., 2019). O ítrio e o escândio, apesar de não pertencerem ao grupo dos lantanídeos, possuem propriedades químicas semelhantes aos demais elementos do grupo e são encontrados, na natureza, associados aos ETR (VIEIRA et al., 1997).

Apesar da expressão “terras raras” ser utilizada para se referir ao grupo formado pelos lantanídeos, ítrio e escândio; os minerais desses elementos não são especialmente raros na crosta terrestre. A abundância total de ETR na crosta terrestre é de cerca de 169 ppm, sendo os ETRL mais abundantes, com uma concentração de cerca de 137 ppm, quando comparados aos ETRP, que possuem uma abundância de 31 ppm. Para efeitos práticos comparativos, o cério, elemento do grupo das terras raras mais abundante, está presente na crosta terrestre em concentrações próximas ao cobre (entre 60 ppm e 70 ppm) e o elemento mais raro, o túlio, está presente em níveis similares aos da prata (SWAIN et al., 2019; CICILLINI, 2006). A abundância relativa entre os elementos pode ser observada na Figura 2, com destaque para os elementos terras raras, mostrados em azul.



blindagem do orbital 4f ocorre por conta de uma limitação da extensão radial dos demais orbitais, mantendo-o no interior do átomo e levando a uma contração progressiva do raio atômico e iônico conhecida como “contração lantanídica” devido ao aumento da carga nuclear efetiva. Tal fato não é observado em nenhum outro grupo de elementos e confere propriedades únicas com relação à absorção e emissão de luz, devido às transições f-f, e ao seu comportamento magnético (CICILLINI, 2006). A relação entre o tamanho do raio iônico e o número atômico na série dos lantanídeos pode ser observada na Figura 3.

**Figura 3** - Contração Lantanídica



Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005)

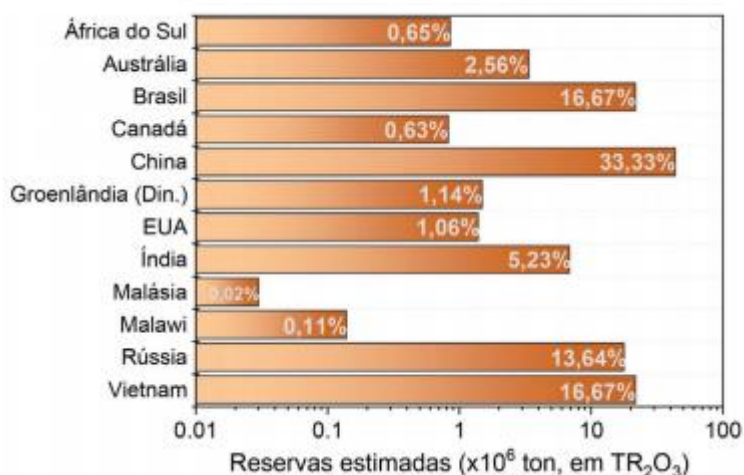
Como consequência da contração lantanídica podem ser observadas pequenas variações de propriedades entre os ETR. Uma dessas propriedades é a basicidade, que é fundamental para os mecanismos de separação dos elementos (MARTINS et al., 2005).

A basicidade determina, por exemplo, o quanto cada cátion hidrolisa em solução aquosa, a solubilidade relativa de cada tipo de sal, a estabilidade dos complexos formados e a facilidade de decomposição térmica de cada um dos cátions contendo oxigênio. Os cations que tem a menor atração por um ânion ou um elétron são considerados os cátions mais básicos, já aqueles com uma forte atração são os menos básicos (GUPTA et al., 2005).

### 2.3 Ocorrência na natureza

As reservas mundiais de TR são de cerca de 132 milhões de toneladas desses elementos na forma de seus óxidos ( $TR_2O_3$ ), associados a outros ETR e outros elementos (frequentemente U e Th). Dessas reservas, cerca de 33% estão localizadas na China, seguida pelo Brasil; com cerca de 16% das reservas mundiais; Vietnã; Rússia e EUA (DE SOUSA FILHO et al., 2019). A distribuição das reservas de óxidos de terras raras (OTR) está ilustrada na Figura 4.

**Figura 4** - Estimativas das principais reservas mundiais de OTR respectivas percentagens em termos do total mundial (132 milhões de t).



Fonte: DE SOUSA FILHO et al. (2019).

As terras raras estão presentes em mais de 250 substâncias minerais conhecidas. Desses, apenas 55 minerais ocorrem de forma razoavelmente comum, enquanto a maioria das espécies é encontrada de forma bastante escassa (VIEIRA et al., 1997). Entretanto, somente em alguns desses minerais as terras raras ocorrem em concentração suficiente para justificar seu aproveitamento, sendo as principais: Monazita, bastnasita, xenotima, gadolinita, alanita, loparita, euxenita e apatita. Destes, 95% dos OTR são obtidos dos três primeiros minerais (CEDES, 2014; VIEIRA et al., 1997). Uma relação entre os minerais em que usualmente se encontram os ETR e o conteúdo de seus óxidos em cada um desses minerais encontra-se na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1** - Minerais de ETR, sua fórmula química e seu conteúdo total de OTR

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Conteúdo de OTR (%massa)</b>
Bastnasita	(ETR)CO <sub>3</sub> F	53-79
Monazita	(ETR,Th)PO <sub>4</sub>	38-71
Xenotima	YPO <sub>4</sub>	43-65
Eudialita	Na <sub>15</sub> Ca <sub>6</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> (Si,Nb,ETR)Si <sub>25</sub> O <sub>73</sub> (OH,Cl,H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	<10
Euxenita	(ETR,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	<10
Churchite	(ETR)PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	43-56
Fergusonita	(ETR,Th)(Nb,Ta,Ti)O <sub>4</sub>	43-52
Gadolinita	(ETR)FeBe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	<52
Loparita	(Na,ETR,Ca)(Ti,Nb)O <sub>3</sub>	28-38
Parisita	Ca(ETR) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	58-63
Steenstrupine	Na <sub>14</sub> (ETR) <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (Zr,Th,U)(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>36</sub> (OH) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	<31
Synchysite	Ca(ETR)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	48-52

Fonte: Adaptado de DE SOUSA FILHO et al. (2019).

A bastnasita, (ETR)CO<sub>3</sub>F, é um fluorocarbonato com um conteúdo de cerca de 70% em ETR, sendo mais comuns os ETRL. Tal mineral é oriundo de depósitos em veios, zonas metamórficas e carbonatitos e, em sua maioria, pode ser obtido nas maiores minas de TR do mundo; como Mountain Pass, nos EUA; e Bayan Obo, na China (JHA et al., 2016). TR em carbonatitos também ocorrem no Brasil, em locais como Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Jacupiranga (SP) e Mato Preto (PR), dentre outros (ANDRADE, 2013). A bastnasita apresenta teores de ETR que variam em torno de 40% a 54% de cério, de 25% a 40% de lantânio, de 8% a 16% de neodímio e de 3% a 5% de praseodímio (VIEIRA et al., 1997).

Além da bastnasita, os óxidos de terras raras também ocorrem em minerais fosfatados como na monazita, de fórmula química (ETR,Th)PO<sub>4</sub>. Esta possui um conteúdo de cerca de 70% de ETR em sua composição, sendo encontrada, em sua maior parte, na forma de areia associado a outros elementos, como urânio (até

1,5%) e tório (de 0,1% até 30%) (JHA et al., 2016). Cério, lantânio, neodímio e samário são os ETR encontrados em maior proporção nesse mineral. Cério pode ser encontrado em teores variáveis de 40% a 50%. Já os demais encontram-se em teores que variam de 20% a 36% de La; 8% a 16% de Nd; 3% a 5% de Pr; 0,1% a 3% de Y. Essa consiste na principal fonte primária de terras raras encontrada em território brasileiro, sendo encontrada em areias de paleopraias nas quais os ETR são encontrados juntamente com outros minerais pesados; como ilmenita, zirconita e rutilo (ANDRADE, 2013).

A xenotima ( $YPO_4$ ), apesar de ser um mineral mais escasso, é a principal fonte de argilas, ítrio e ETRP, com um conteúdo de cerca de 67% em óxidos de TR. Ítrio é encontrado em teores que variam entre 40% e 69%, juntamente com itérbio (4% a 19%), érbio (4 a 14%), disprósio (5% a 14%) e gadolínio (1% a 8%). Tal mineral normalmente ocorre associado à monazita, podendo ser obtido, portanto, a partir de processos de separação (normalmente utilizando métodos magnéticos) envolvendo areias monazíticas em países como Brasil, Índia, África do Sul e Austrália (JHA et al., 2016; VIEIRA et al., 1997).

As argilas também de destacam como fonte primária de OTR, principalmente na China. Se trata de minerais aluminossilicatos; como a caulinita, illita e a esmectita; resultantes do intemperismo de rochas ricas em OTR em que se formam pequenas partículas com a capacidade de adsorver os íons dos ETR (HUANG et al., 2015).

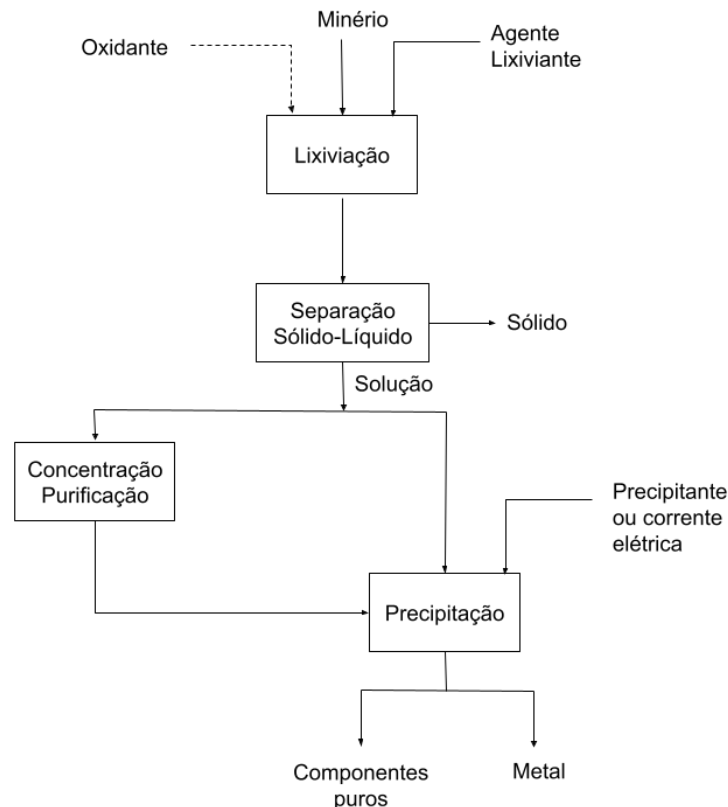
As reservas brasileiras, apesar de totalizarem cerca de 22 milhões de toneladas, possuem boa parte desse volume sem um processamento estabelecido ou com o processamento consideravelmente complexo. Tais reservas compreendem minerais alcalinos intrusivos, carbonatitos, depósitos lateríticos, fluviais e costeiros. As empresas que detêm a maior parte dessas reservas são a CBMM (14 Mt de reservas lavráveis), a CODEMIG (8 Mt de reservas lavráveis) e a Vale Fertilizantes S/A (ANDRADE, 2013).

## **2.4 Principais Processos Hidrometalúrgicos Utilizados para a Separação de Terras Raras**

A hidrometalurgia está presente no processamento de diversos produtos processados consumidos atualmente, utilizada principalmente com a finalidade de recuperar e separar determinados metais de interesse, de acordo com a aplicação

em questão (JHA et al., 2016). As principais operações unitárias envolvidas na extração e separação de metais são a lixiviação do minério, a separação da solução lixiviada do minério e a recuperação do metal da solução (CIMINELLI, 2007). Uma representação esquemática desses processos está apresentada abaixo.

**Figura 5** – Etapas envolvidas em processos hidrometalúrgicos



Fonte: Adaptado de CIMINELLI (2007).

### 2.4.1 Lixiviação

A lixiviação consiste na solubilização seletiva de elementos de interesse que se encontram na forma de minérios ou de outros materiais processados. Isso é feito com a utilização de um solvente, chamado de agente lixivante, cuja escolha é determinante para a eficiência da extração, uma vez que é necessário que ele seja capaz de solubilizar tais elementos e, ao mesmo tempo, solubilizar a mínima quantidade possível de impurezas. O processo também pode ser realizado de forma contrária, sendo chamada de lixiviação inversa ou beneficiamento hidrometalúrgico,

que consiste em manter o metal de interesse na fase sólida e as impurezas em solução (CIMINELLI, 2007).

Os agentes lixiviantes mais comumente utilizados são soluções aquosas ácidas, alcalinas e salinas ou, até mesmo, água. Há também a lixiviação mediada por meio de microrganismos, chamada de biolixiviação, utilizada majoritariamente na dissolução de sulfetos (CIMINELLI, 2007).

Existem várias técnicas de lixiviação que podem ser utilizadas: A lixiviação *in-situ*, a lixiviação em pilhas, a percolação em tanque e a lixiviação por agitação. A escolha do método a ser utilizado na lixiviação depende de fatores como a granulometria do minério, a taxa de produção, o custo, a composição do mineral e o impacto nas técnicas a serem utilizadas após esse processo (CIMINELLI, 2007).

**Tabela 2** – Métodos mais comuns de serem empregados em processos de lixiviação

<b>Método</b>	<b>Diâmetro da Partícula</b>	<b>Taxa de conversão</b>	<b>Custo de Capital</b>	<b>Custo Operacional</b>
Lixiviação por agitação	< 0,5mm	90%-95% em 24 horas	Alto	Alto
Percolação em tanque	< 10 mm	~80% em uma semana	Alto	-
Em pilha	Britado	~50% em meses	Alto	Baixo
<i>In-situ</i>	Rocha fragmentada	~50% em 1 ou 2 anos	Alto	Baixo

Fonte: Adaptado de CIMINELLI (2007).

A lixiviação *in-situ* é o método de lixiviação empregado diretamente na mina ou em solos não minerados. Nesse método, o solvente é inserido através de orifícios feitos no depósito mineral. Durante a passagem da solução por esses orifícios, os elementos de interesse são solubilizados e o licor lixiviado é bombeado novamente para a superfície (CIMINELLI, 2007).

Os métodos de percolação em tanque, de lixiviação em pilha e de lixiviação por agitação, diferentemente da lixiviação *in-situ*, são utilizadas quando há a retirada do minério do seu respectivo depósito. No caso da lixiviação em pilha, o minério britado é disposto em pilhas sobre uma superfície impermeável. No topo da pilha, a

solução lixiviante é pulverizada e entra em contato com o minério ao percolar pelos espaços vazios entre as partículas. O licor lixiviado é, então, recuperado na parte inferior da pilha (CIMINELLI, 2007).

Na lixiviação do minério através da percolação em tanques, ainda não há a necessidade de o minério ser submetido à moagem. Nessa técnica, um tanque é alimentado com o minério, distribuído uniformemente pelo tanque e misturado com cal, e com a solução lixiviante. O tanque é disposto sobre uma superfície impermeável e possui paredes de concreto. A alimentação é realizada por meio de pás ou correias transportadoras. O licor lixiviado é, então, drenado e os resíduos sólidos recolhidos (CIMINELLI, 2007).

A lixiviação por agitação acontece, de forma similar à percolação em tanque, em um reator (tanque) em que são depositados o minério e o agente lixiviante. Nesse caso, uma granulometria menor é necessária para que a mistura entre minério e solução lixiviante seja feita da forma mais eficaz possível. Minério e agente lixiviante, então, são submetidos a agitação (CIMINELLI, 2007).

#### **2.4.2 Separação do Licor Lixiviado: Separação Sólido-Líquido**

Feito o processo de lixiviação é importante que o licor lixiviado passe por um processo de separação sólido-líquido antes de seguir para as etapas de concentração e purificação da solução e de recuperação do metal. Essa etapa de separação visa, portanto, a separação de qualquer resíduo sólido que possa estar contido no licor lixiviado. Os principais métodos de separação sólido-líquido utilizados para essa finalidade são: Lavagem, filtração, espessamento e decantação (CIMINELLI, 2007).

#### **2.4.3 Concentração e Purificação**

No âmbito das terras raras, a necessidade de obtenção dos elementos desse grupo com alta pureza para as mais diversas aplicações faz com que os processos hidrometalúrgicos sejam amplamente utilizados para a extração e para a separação desses elementos (JHA et al., 2016). A separação de cada um desses elementos de forma individual é, portanto, imperativa e mostra-se como o principal desafio para o desenvolvimento de tecnologia visando a diversificação de fontes de ETR. A etapa

de concentração e purificação da solução lixiviada se mostra fundamental para remover elementos provenientes da etapa de lixiviação que possam prejudicar a recuperação do metal e elevar a concentração da solução contendo o metal dissolvido até níveis aceitáveis para sua posterior recuperação (CIMINELLI, 2007).

Diante desse cenário, os processos hidrometalúrgicos mais utilizados para a separação de terras raras são: Precipitação, troca iônica e extração com solvente (JHA et al., 2016). Tais processos, entretanto, empregam um grande volume de produtos químicos, geralmente tóxicos ou danosos ao meio ambiente, e possuem, muitas vezes, baixas taxas de recuperação da substância de interesse. Técnicas que visam mitigar esses aspectos têm sido foco de diversos pesquisadores ao redor do mundo (HUANG et al, 2015).

#### **2.4.3.1 Precipitação/Cristalização**

A precipitação ou cristalização é uma técnica utilizada tanto para a concentração quanto para a purificação de soluções contendo íons metálicos por meio da formação de uma substância insolúvel (ALIPRANDINI, 2017).

A precipitação e a cristalização se diferenciam no mecanismo de formação da fase sólida. Na cristalização, a formação do sal ocorre a partir de mudanças de temperatura e pressão sem a adição de reagentes. A partir dessas mudanças, o limite de solubilidade do sal é excedido e, então, ocorre a cristalização do sal do metal (ABRÃO, 1994; ALIPRANDINI, 2017).

A precipitação pode ocorrer através de quatro processos químicos diferentes: hidrolítico, iônico, por redução e por substituição; sendo os dois primeiros os principais. O processo hidrolítico, ou hidrólise, ocorre através da adição de água. Já o processo iônico envolve a adição de reagentes contendo espécies iônicas. A interação entre os íons adicionados e os íons metálicos resulta na formação de compostos de baixa solubilidade no meio e na consequente precipitação dos compostos metálicos (ALIPRANDINI, 2017).

A precipitação seletiva para concentração e purificação de soluções contendo terras raras normalmente envolve a sua precipitação como hidróxidos, como sulfatos duplos e como nitratos duplos (ABRÃO, 1994).

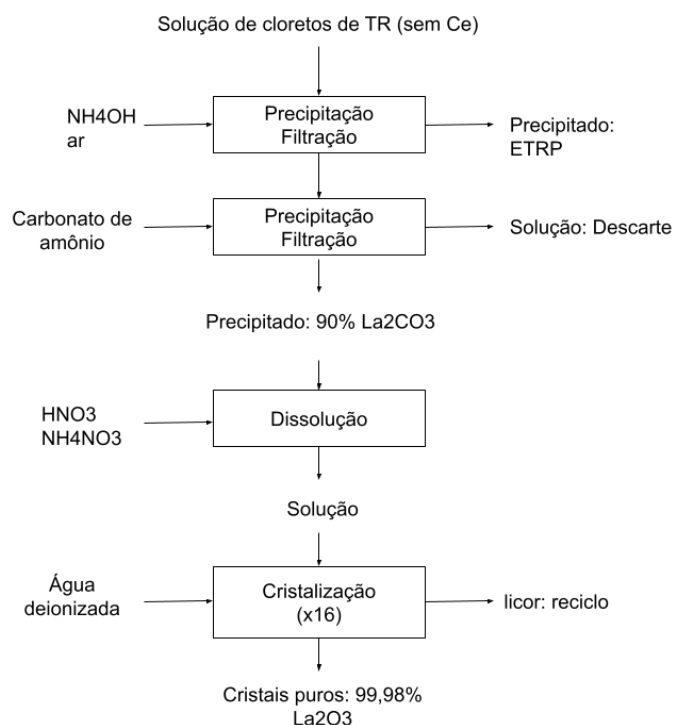
A precipitação de TR como hidróxidos pode ser utilizada para a separação das terras raras de soluções contendo íons como oxalato, fosfato e fluoreto; e

elementos como vanádio, tungstênio, molibdênio, arsênico, alumínio e zinco; que formam compostos solúveis e podem ser razoavelmente separados das TR. Tal separação pode ser realizada utilizando uma ou mais operações de precipitação, dependendo da diferença de basicidade e da solubilidade dos hidróxidos dos elementos que se deseja separar. A gradação da basicidade na série La-Lu é considerável e diminui com a diminuição do raio iônico dos elementos, bem como a solubilidade de seus hidróxidos (ABRÃO, 1994).

Os sulfatos duplos de TR apresentam solubilidades diferentes dependendo do elemento formador: Ce, La, Pr e Sm (grupo do cério) formam sulfatos duplos insolúveis; Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu (grupo do ítrio) formam sulfatos duplos solúveis. A solubilidade dos sulfatos duplos de Tb, Eu e Gd (grupo do térbio) depende do outro cátion formador do sal duplo. Normalmente, quando a precipitação dos sulfatos duplos é utilizada para a separação de TR, precipita-se o cério primeiro, uma vez que ele está presente em todas as frações. Em seguida é realizada a cristalização dos sulfatos duplos a partir de soluções neutras ou levemente ácidas. Dependendo da acidez do meio o sulfato de tório permanece em solução, o que possibilita sua separação das terras raras (ABRÃO, 1994).

Os nitratos duplos podem ser cristalizados com  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e possuem uma ordem de solubilidade inversa à dos sulfatos duplos. O Nitrato duplo de amônio pode ser empregado no isolamento de lantânio e na separação de praseodímio e neodímio; nitrato duplo de magnésio pode ser empregado para precipitação de concentrado de samário, európio e gadolínio (dos quais európio pode ser removido posteriormente por redução seletiva) (DE SOUZA, 2020). Por exemplo, lantânio forma nitratos duplos de amônio e magnésio, mais dificilmente solúveis que as terras céricas; portanto, ele pode ser separado com relativa facilidade (ABRÃO, 1994). A obtenção de óxido de lantânio via cristalização na forma de nitrato duplo de amônio, principal aplicação desta técnica em escala industrial, é exemplificada no fluxograma abaixo.

**Figura 6 - Cristalização seletiva do La**



Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005).

#### **2.4.3.2 Oxidação e Redução Seletiva**

Apesar da grande similaridade entre as propriedades químicas dos ETR, existem diversos elementos que podem ser separados com base em suas propriedades redox. Esse processo de separação é empregado em escala industrial para a separação de Ce e Eu, a partir de sua oxidação para o estado +4 e redução para o estado +2, respectivamente (KRONHOLM et al., 2013).

Cloretos, nitratos e sulfatos de Ce (III) podem ser oxidados a compostos de Ce (IV) pouco solúveis. Feito isso, é possível isolar o Ce em fase sólida com pureza superior a 99% e obter uma solução livre de Ce (KRONHOLM et al., 2013).

A redução seletiva é utilizada para a separação do Eu, reduzindo-o para o estado +2. Essa redução normalmente é feita utilizando amálgama de zinco, zinco em pó ou por meio de um processo de redução eletroquímico e precipitação como sulfato. O  $\text{Eu(II)}$  forma sólidos pouco solúveis e, dessa forma, é isolado das demais TR com pureza superior a 99% (KRONHOLM et al., 2013).

### **2.4.3.3 Cromatografia de Troca Iônica**

A troca iônica é um método de concentração/purificação de terras raras que tem como princípio a extração seletiva de um íon metálico entre uma fase sólida e uma fase líquida, sendo, portanto, uma separação sólido-líquido (CIMINELLI, 2007).

A técnica de cromatografia de troca iônica consiste, portanto, na eluição da mistura iônica que se deseja separar ao longo de uma ou mais colunas preenchidas com a resina, o que irá promover o deslocamento e a possível separação entre as espécies (ABRÃO, 2014; DE SOUZA, 2020). Essa separação segue alguns princípios básicos:

1. O íon de maior carga desloca o íon de menor carga, ou seja, o íon de menor carga é carregado mais rapidamente para a parte inferior da coluna pelo efeito de repulsão do íon de maior carga;
2. Entre íons de mesma carga, aquele que apresenta maior raio desloca o de menor raio;
3. O deslocamento ao longo da coluna respeita a lei de ação das massas.

O processo através da adsorção dos íons da solução na matriz e da dessorção desses íons e seu retorno à solução, à medida em que o eluente é inserido na coluna.

Dessa forma, todas as técnicas de troca iônica em questão envolvem a formação de íons de ETR e sua estabilidade e afinidade com a resina de troca iônica, que depende dos íons deslocáveis da solução e da resina. Tais resinas podem ser de trocas catiônicas, quando os íons fixos são negativos e os íons trocáveis são positivos; ou aniônicas, quando os íons fixos são positivos e os íons trocáveis são negativos (CIMINELLI, 2007; ABRÃO, 2014).

Os lantanídeos têm os seus íons hidratados trivalentes aumentados com o aumento do número atômico, logo, sua afinidade para com uma resina catiônica forte aumenta com a diminuição de número atômico. A formação do sal entre a parte negativa da resina e um cátion envolve forças de natureza eletrostática, e, quanto maior o raio do íon hidratado, menos fortemente é este íon atraído pela parte negativa da resina (ABRÃO, 2014).

Como há uma grande semelhança entre os elementos lantanídeos, apenas a diferença entre os raios iônicos não é suficiente para garantir uma boa separação. Assim, normalmente utiliza-se um eluente quelato que é seletivo entre os elementos

do grupo das terras raras combinado com uma resina que apresenta uma pequena seletividade; e a extração com uma fase estacionária seletiva (resinas quelantes), que pode ser tanto uma resina modificada à nível molecular quanto uma resina revestida com um extratante (KRONHOLM et al., 2013; ABRÃO, 2014).

A resina serve como fase estacionária para o processo, sendo normalmente disposta na forma de coluna. A solução de TR e um ligante complexante é utilizada como fase móvel (CIMINELLI, 2007).

Um dos primeiros sistemas de troca iônica que empregados para a separação de TR utiliza uma solução diluída de citrato de amônio ou ácido cítrico como eluente e uma resina de catiônica do tipo *Amberlite IR-100 (Dow Chemical)*. Nesse método, a solução de TR e citrato de amônio/ácido cítrico é inserida na coluna na qual a resina está contida. O complexo citrato-TR é formado e flui através da coluna, interagindo e dissociando múltiplas vezes com a resina, dependendo do grau de afinidade entre ela e os ETR. Como existem diferenças na estabilidade dos diferentes complexos citrato-TR formados, há a formação de frações e conseqüentemente um enriquecimento da solução de TR com diferentes tempos de eluição (CIMINELLI, 2007).

A estabilidade do complexo formado depende do raio iônico do cátion de cada um dos ETR e, dessa forma, a extração das terras raras com a utilização da troca iônica se beneficia da contração lantanídica que ocorre na série. Quanto menor for o raio iônico do cátion, maior é a estabilidade dos complexos formados. Os ETR mais pesados, portanto, tendem a ter tempos de eluição menores, com exceção do ítrio, cujo tempo de eluição depende bastante da fase móvel utilizada (CIMINELLI, 2007). Bem como a estabilidade do complexo formado e sua interação com a resina, fatores como a velocidade do fluxo do eluente, a cinética da formação do complexo e da troca iônica, o pH, a temperatura e o tamanho das partículas da resina também influenciam a eficiência do fracionamento das terras raras nesse processo (CIMINELLI, 2007).

Apesar de o citrato de amônio e o ácido cítrico serem os primeiros eluentes utilizados, atualmente utilizam-se ácidos quelatos mais fortes que resultam em fatores de separação melhores, com destaque para o EDTA, o HEDTA e o DTPA (CIMINELLI, 2007).

A diferença de estabilidade dos complexos mostrado na Tabela 2 é suficiente para que haja a separação satisfatória entre quase todos os elementos.

**Tabela 3** – Constantes de estabilidade dos complexos formados pelos íons terras raras trivalentes

Ligante	Y <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
EDTA <sup>4-</sup>	18,08	15,46	15,94	16,36	16,56	17,10	17,32
DTPA <sup>5-</sup>	22,05	19,48	20,33	21,07	22,34	22,39	22,46

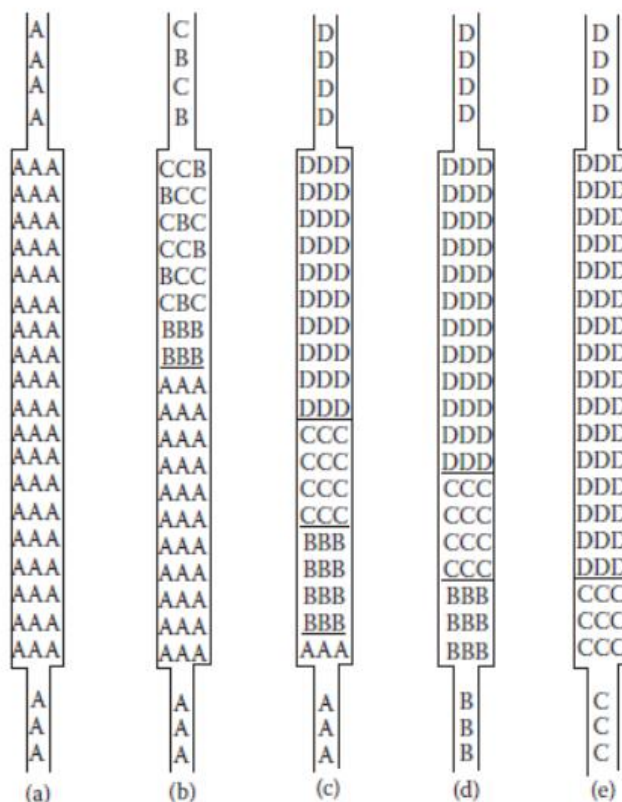
Ligante	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
EDTA <sup>4-</sup>	17,92	18,28	18,60	18,83	19,30	19,48	19,80
DTPA <sup>5-</sup>	22,71	22,82	22,78	22,74	22,72	22,62	22,44

Fonte: Adaptado de DE SOUZA (2020).

A separação entre os elementos ocorre segundo um mecanismo em que há a adsorção do complexo formado pela resina iônica seguido de uma liberação do íon metálico pela quebra do composto de coordenação. Como o lutécio apresenta menor estabilidade dentre as TR esse é o primeiro a ser eluído em uma coluna contendo todos esses elementos (ABRÃO, 2014),(DE SOUZA, 2020).

O processo de separação por cromatografia de troca iônica é ilustrado na Figura 7. A representa a resina iônica, B e C são os componentes que se deseja separar e D é o eluente. Tal processo é separado em 5 estágios: A coluna preenchida pela resina de troca iônica (a), a inserção da mistura a ser separada (b), a eluição e separação dos componentes no interior da coluna (c), a coleta de B (d) e a coleta de C (e).

**Figura 7** - Ilustração da separação dos componentes B e C por cromatografia de troca iônica



Fonte: DE SOUZA (2020).

As resinas aniônicas são utilizadas em menor escala para a separação de terras raras por conta da natureza aniônica dos complexos de TR formados com íons inorgânicos simples. No entanto a separação dos elementos pode ocorrer de forma efetiva quando utilizadas soluções contendo tiocianato, sulfato e nitrato (CIMINELLI, 2007).

A separação por troca aniônica usando agentes quelantes depende de fatores diferentes aos observados na troca catiônica, mesmo quando é utilizado um mesmo quelante. Na troca catiônica utilizando EDTA, por exemplo, a ordem de eluição é inversamente proporcional às constantes de estabilidade dos complexos formados. Já na troca aniônica, coeficientes de distribuição crescem do La ao Eu e depois decrescem na medida em que o número atômico aumenta, bem como a ordem de eluição (CIMINELLI, 2007).

#### **2.4.4 Extração por Solventes (SX)**

A extração por solventes é o método mais utilizado para concentração e purificação de TR envolvendo grandes quantidades por se tratar de um processo contínuo e haver possibilidade de reciclo do solvente. Trata-se de uma técnica de extração líquido-líquido, que envolve a transferência seletiva de um íon metálico entre duas fases líquidas imiscíveis. A força motriz dessa transferência pode ser a troca de ânions, a troca de cátions, a solvatação e a formação de quelatos; a depender da composição da solução aquosa na qual se encontram as TR (JHA et al., 2016),(CIMINELLI, 2007),(CIMINELLI, 2007).

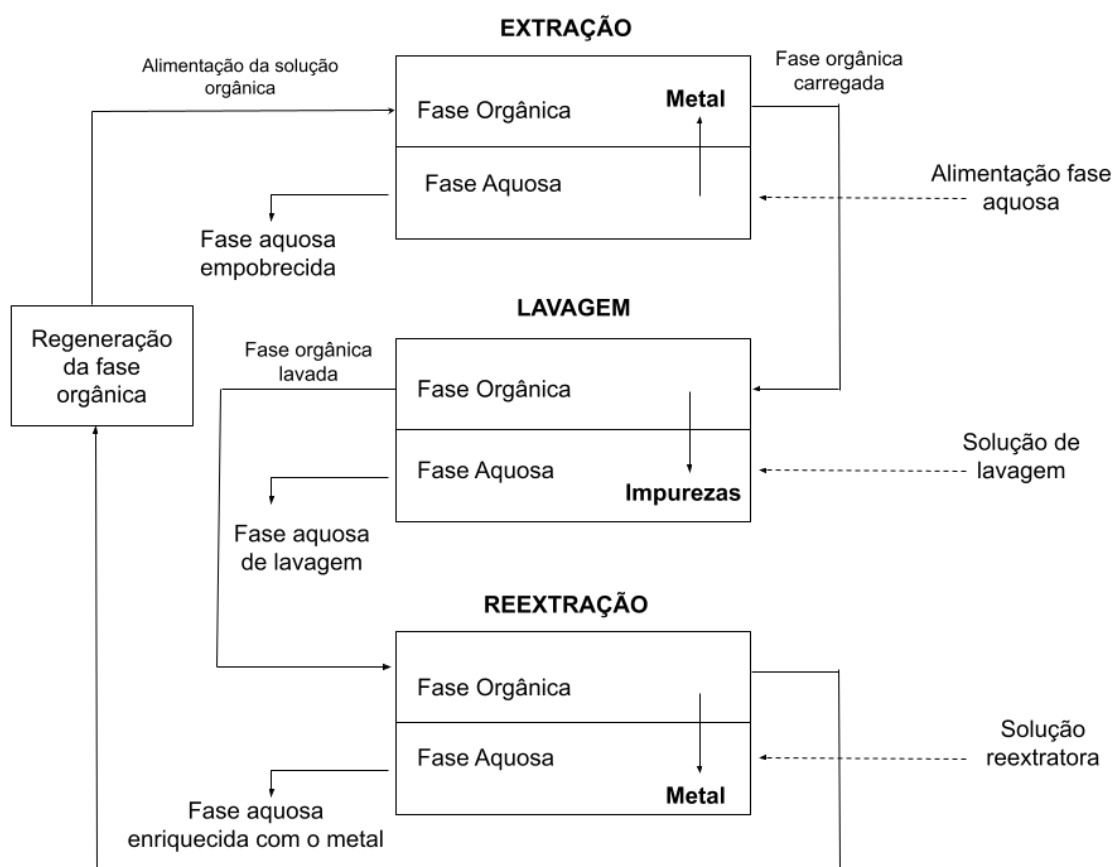
A extração por solventes ocorre em quatro etapas: A extração, a lavagem (*scrubbing*), a reextração (*stripping*) e a regeneração da fase orgânica (ALIPRANDINI, 2017). Uma representação esquemática de tais etapas é apresentada na Figura 5.

Na extração, o metal de interesse é transferido para a fase orgânica. Quando carregada do metal de interesse, a fase orgânica é chamada de extrato e a fase aquosa empobrecida em metal é chamada de refinado (ALIPRANDINI, 2017).

Na lavagem, o extrato da etapa anterior entra em contato com uma solução de lavagem aquosa com o objetivo de remover possíveis componentes coextraídos (ALIPRANDINI, 2017).

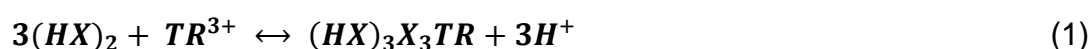
Na reextração a fase orgânica lavada entra em contato com uma solução aquosa de reextração visando a transferência do metal de interesse da fase orgânica (extrato) para a fase aquosa. Essa fase orgânica segue para um processo de recuperação do metal, normalmente dentre os que são abordados na seção 2.4.5. A fase orgânica segue para a etapa de regeneração para que ela possa ser utilizada em um novo ciclo de extração (ALIPRANDINI, 2017).

**Figura 8** – Etapas da técnica de extração por solventes



Fonte: Adaptado de ALIPRANDINI (2017).

Quando utilizada com o objetivo de concentração/purificação de soluções contendo ETR, a extração normalmente envolve uma solução aquosa contendo os ETR e outras substâncias como cloretos, nitratos, tiocianatos e fosfatos; e uma fase orgânica ácida contendo um ligante em fluxo contracorrente (JHA et al., 2016). Assim, um equilíbrio é estabelecido entre as fases e certas terras raras são seletivamente transferidas para a fase orgânica. A seletividade e, portanto, a eficácia desse método depende, principalmente, do controle do pH da solução orgânica (CIMINELLI, 2007). O equilíbrio estabelecido em uma extração com solvente por meio de troca catiônica está apresentado na equação abaixo, em que HX representa a forma ácida de um trocador catiônico utilizado na extração.



De acordo com o equilíbrio descrito na equação 1, o grau de extração pode ser descrito por:

$$K = \frac{[(HX)_3X_3TR]_{org}}{[TR^{3+}]_{aq}} \quad (2)$$

Nessa equação  $[(HX)_3X_3TR]_{org}$  refere-se à concentração de terras raras na fase orgânica enquanto  $[TR^{3+}]_{aq}$  refere-se à concentração de terras raras em fase aquosa. Dessa forma, K é também chamado de coeficiente de distribuição e oferece uma relação entre a concentração do ácido e a eficiência da extração de TR (CIMINELLI, 2007).

Dado um sistema multicomponente, a seletividade que o extratante tem para um elemento ao invés do outro é outra variável a ser considerada em processos de concentração e/ou purificação. O fator beta, calculado através da Equação 2.3, é comumente utilizado para oferecer uma medida quantitativa da seletividade do extratante, em que  $K_{TR\ Pesadas}$  é o coeficiente de distribuição dos ETRP e  $K_{TR\ Leves}$  é o coeficiente de distribuição dos ETRL (CIMINELLI, 2007).

$$\beta = \frac{K_{TR\ Pesadas}}{K_{TR\ Leves}} \quad (3)$$

Dessa forma, para um valor de beta unitário não há seletividade e quanto maior seu valor maior é a seletividade do extratante utilizado e, portanto, mais efetiva é a separação das TR (CIMINELLI, 2007).

Os extratantes catiônicos são empregados para a separação de terras raras na medida em que esses elementos formam espécies catiônicas em soluções contendo íons cloreto. O mecanismo de tal separação é, de forma geral, descrito na Equação 1. Os ácidos carboxílicos e os derivados orgânicos do ácido fosforoso são os extratantes catiônicos mais utilizados quando se trata de separação de terras raras, sendo os mais comuns D2EHPA, HEHEHP, NAs e ácidos versáticos (JHA et al., 2016).

A utilização de extratantes quelantes para extração de metais também segue um mecanismo similar ao descrito na Equação 2.1. Esse grupo de extratantes atua envolvendo o íon metálico por estruturas contendo anéis solúveis na fase orgânica (ALIPRANDINI, 2017). As aplicações desse tipo de extratante normalmente são a extração de Eu(III) de soluções contendo íons nitrato e Ce(III) e La(III) de soluções

contendo íons cloreto. Os agentes quelantes mais utilizados para esse propósito são acilpirazonas como HPMBP, HPAI, HPBI e HTTA (JHA et al., 2016).

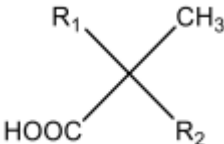
A utilização de extratantes aniônicos requer a extração de íons metálicos na forma de complexos aniônicos. Para isso é necessário a utilização de ligantes aniônicos fortes, tais como aminas primárias, secundárias, terciárias ou quaternárias ou sais de amônio quaternário. Tal método é significativamente mais eficaz com soluções de TR contendo íons nitrato ou tiocianato, se comparado às soluções que contém íons cloreto (JHA et al., 2016).

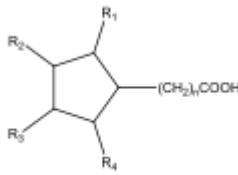
Os extratantes por solvatação tem como mecanismo a formação de complexos que envolvem o metal de interesse por solvatação para que esse se torne solúvel na fase orgânica. Os extratantes desse grupo mais utilizados para a extração de terras raras são HSTTA, TBP e TOPO (JHA et al., 2016),(ALIPRANDINI, 2017).

A utilização do D2EHPA tem algumas vantagens com relação aos extratantes fosfônicos e fosfínicos como: estabilidade química, geralmente boa cinética de extração, alta capacidade de carregamento, uma baixa solubilidade na fase aquosa, versatilidade na extração de vários metais e ampla disponibilidade no mercado. A desvantagem do D2EHPA é a menor seletividade comparado com o P507 e Cyanex 272, além de ser necessária uma maior concentração de ácido mineral para realizar a reextração (VERA, 2015).

Uma relação entre a classe do extrator, sua função química e quais extratores são utilizados nos processos de SX envolvendo terras raras é apresentada na tabela abaixo.

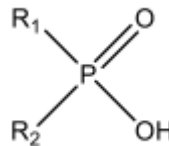
**Tabela 4** - Principais substâncias estudadas como agentes extratores no processo de extração com solvente

Classe do Extrator	Função Química	Estrutura	Extratores
Trocadores de cátions	Ácido carboxílico	 <p>The diagram shows a central carbon atom bonded to four groups: a carboxyl group (HOOC) at the bottom left, a methyl group (CH<sub>3</sub>) at the top right, and two generic R groups (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>) at the top left and bottom right respectively.</p>	<p>Ácidos versáticos:</p> <p>R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = C<sub>7</sub>, Versatic 10;</p> <p>R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>, Versatic 911</p>



Ácidos naftênicos: R<sub>1</sub> – R<sub>4</sub>:  
grupos alquílicos variados

Ácidos fosforosos



Ácidos fosfóricos:

R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>O –

D2HEPA;

Ácidos fosfônicos:

R<sub>1</sub>= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>O,

R<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub> –

EHEHPA, HEHEHP, P507,

PC88A

Ácidos fosfínicos:

R<sub>1</sub>= R<sub>2</sub>=

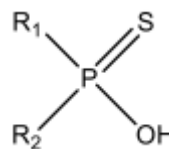
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub> - P229

R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>

– Cyanex 272

Ácidos  
monotiofosforosos

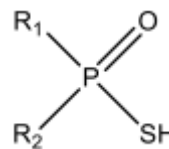


R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>

– Cyanex 302

Ácidos  
ditiofosforosos



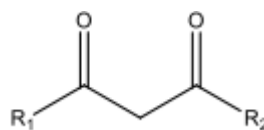
R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>

– Cyanex 301

Quelantes

β-dicetonas

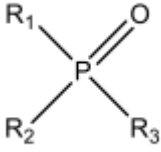
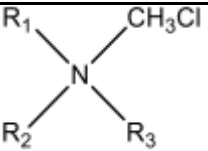


R<sub>1</sub>= R-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>,

R: grupo alquil

desconhecido – LIX 54

Solvatação	Ésteres fosforosos ou óxidos de fosfina		Ésteres fosforosos: $R_1 = R_2 = R_3 =$ $CH_2(CH_2)_2CH_2O$ – TBP; $R_1 = R_2 = CH_2(CH_2)_2CH_2O,$ $R_3 = CH_2(CH_2)_2CH_2$ – DBBP Óxidos de fosfina: $R_1 = R_2 = R_3 =$ $CH_2(CH_2)_6CH_2$ – TOPO, Cyanex 921
	Trocadores de ânions	Aminas primárias <hr/> Aminas quaternárias	$RNH_2$ 

Fonte: Adaptado de VERA (2015).

A transformação de parte dos grupos ácidos de um extratante organofosforado em sal antes da extração é chamado de processo de saponificação. O processo de saponificação é uma reação de neutralização entre um ácido (extratante organofosforado) e uma base. As bases mais comuns são os hidróxidos de amônio e sódio. Este processo aumenta o percentual de extração dos metais para a fase orgânica porque reduz a acidez da fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica, depois da extração e, assim, aumenta a concentração do complexo organometálico extraído (LI et al., 2004).

A eficiência da extração de determinados íons metálicos com cada um dos extratantes apresentados na tabela 3 depende do meio aquoso em que os íons se encontram (ROTHER, 2007). A Tabela 4 apresenta, portanto, uma relação entre as diferentes classes de extratantes, os íons metálicos que podem ser separados com a sua utilização e o meio aquoso em que a sua separação utilizando a técnica de SX é eficiente.

**Tabela 5** - Extratantes utilizados em processos de extração por solventes

<b>Classe do Extratante</b>	<b>Íons metálicos</b>	<b>Extratante</b>	<b>Meio Aquoso</b>
Trocador de Cátions (ácido)	Dy/Nd	DEHPA	Cloreto
	Sm/Co	Cyanex 572	Cloreto
	La,Ce/Fe	EHEHPA	Cloreto
	La/Ni	DEHPA	Cloreto
	ETRP/ETRL	DEHPA	Sulfato
Solvatação	ETR/(Fe,Zn,Hg,Pb)	Cyanex 923	Nitrato
	Pr,Nd,Dy	TBP e [A336][NO <sub>3</sub> ]	Nitrato
	La,Ce,Y,Pr,Nd	Cyanex 923 [A336][NO <sub>3</sub> ]	Cloreto
	Ni,Co,Fe,Mn,Zn	TODGA	Nitrato
	Nd,Dy/Fe	TODGA	Nitrato
	Sc/Fe,Mn,Co,Ni,Zn	TOPO e HTTA	Sulfato
Trocadores de ânios (básico)	(La,Ce,Pr,Nd,Dy)/(Fe,Mn,Co,Ni,Zn)	N1923	Sulfato
	Eu/Y	TMBAC	Tiocianato
	Sm/Co	Aliquat 336	Etileno Glicol + LiCl

Fonte: Adaptado de SWAIN et al. (2019).

#### **2.4.5 Recuperação do Metal**

A recuperação do metal é a operação unitária final dos processos hidrometalúrgicos empregados na produção de terras raras. A recuperação dos metais de terras raras (MTR) pode ocorrer na forma de sais, de seus hidróxidos ou na forma metálica. Para isso, as principais técnicas utilizadas são: Precipitação/cristalização, troca iônica, cementação, redução por hidrogênio e eletrorecuperação, sendo esses três últimos os métodos empregados para a obtenção desses elementos em sua forma metálica. A principal técnica utilizada é a

eletrorrecuperação, que envolve a aplicação de uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo submersos (ABRÃO, 1994).

### **3. METODOLOGIA**

A revisão bibliográfica, ou revisão da literatura, é a análise crítica, metódica e ampla das publicações de uma área do conhecimento com a finalidade de realizar uma investigação para solucionar, responder ou aprofundar sobre uma indagação no estudo de um determinado tema (SOUSA et al., 2021).

A pesquisa bibliográfica procura explicar e discutir um tema com base em referências teóricas publicadas em livros, revistas, periódicos e outros. Busca também, conhecer e analisar conteúdos científicos sobre determinado tema (SOUSA et al., 2021).

A pesquisa baseia-se no estudo da teoria já publicada, assim é fundamental que o pesquisador se aproprie no domínio da leitura do conhecimento e sistematize todo o material que está sendo analisado. Na realização da pesquisa bibliográfica o pesquisador tem que ler, refletir e escrever o sobre o que estudou, se dedicar ao estudo para reconstruir a teoria e aprimorar os fundamentos teóricos (SOUSA et al., 2021)

Desta forma, a pesquisa bibliográfica não é apenas uma mera repetição do que já foi dito ou escrito sobre determinado assunto, mas sim, proporciona o exame de um tema sob novo enfoque ou abordagem, chegando a conclusões inovadoras.

Este trabalho adotou como estratégia metodológica, a revisão bibliográfica narrativa. A revisão narrativa, segundo ROTHER (2007), é apropriada para descrever e discutir o desenvolvimento e o estado da arte de um determinado assunto, sob um ponto de vista teórico ou conceitual, não buscando reprodução de dados ou fornecer respostas quantitativas sobre o tema em questão.

Na elaboração deste trabalho foi realizado uma revisão narrativa da literatura científica sobre o tema proposto: separação de terras raras via hidrometalurgia de soluções lixiviadas. As fontes utilizadas para tal propósito estão elencadas no tópico Referências Bibliográficas deste trabalho.

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1 Obtenção de Terras Raras a partir de Fontes Primárias

Uma vez que se tem os depósitos minerais de terras raras, uma série de etapas de separação e concentração envolvendo processos físicos e químicos precedem a obtenção das TR com a pureza requerida. A complexidade dessas etapas depende da fonte mineral dos ETR em questão (GANGULI et al., 2018).

As primeiras etapas do tratamento dos depósitos minerais comumente envolvem a pré concentração dos minérios principalmente por meio de etapas físicas, com emprego de métodos gravitacionais e eletromagnéticos, por exemplo (DE SOUSA FILHO et al., 2014). Em seguida, na etapa de concentração, os minérios de terras raras passam uma série de operações hidrometalúrgicas, visando a remoção de impurezas, e tem-se uma mistura de diferentes ETR em concentrações elevadas ao final do processo. A concentração da mistura ao final dessa etapa depende da fonte mineral utilizada, bem como a necessidade de etapas adicionais de concentração e separação (GANGULI et al., 2018).

Os concentrados de terras raras são, então, separados individualmente na forma de nitratos, carbonatos ou óxidos e posteriormente utilizados na forma de metais ou ligas metálicas. A etapa de separação, normalmente, é a mais custosa e complexa de todo o processo de produção de terras raras, dada a dificuldade de separação de um ETR em detrimento do outro, principalmente quando se trata de elementos cujo número atômico é subsequente. Nesse momento, normalmente utilizam-se as técnicas de cristalização ou precipitação fracionada, extração por solvente ou troca iônica. Tais processos, muitas vezes, resultam baixa taxa média de recuperação e, portanto, geram uma necessidade de grande quantidade de insumos e significativa geração de resíduos potencialmente tóxicos e/ou danosos ao ecossistema. As TR extraídas de minerais como monazita e bastnasita geram grande quantidade de resíduos radioativos e efluentes ácidos. Já as separadas a partir de argilas não apresentam esses mesmos problemas, porém possuem outros problemas ambientais atrelados à sua exploração (GANGULI et al., 2018; HUANG et al, 2015).

Os maiores depósitos minerais de bastnasita em que há extração de terras raras são encontradas nos EUA, em Mountain Pass, e na China, em Bayan Obo. Tradicionalmente, para a extração de ETR a partir desse tipo de mineral,

primeiramente é feita uma calcinação do mineral visando a decomposição do carbonato presente em sua composição e, conseqüentemente, a diminuição do volume de ácido consumido para a realização da lixiviação. A remoção dos carbonatos também pode ser realizada por meio da adição de solução de HCl diluído (JHA et al., 2016).

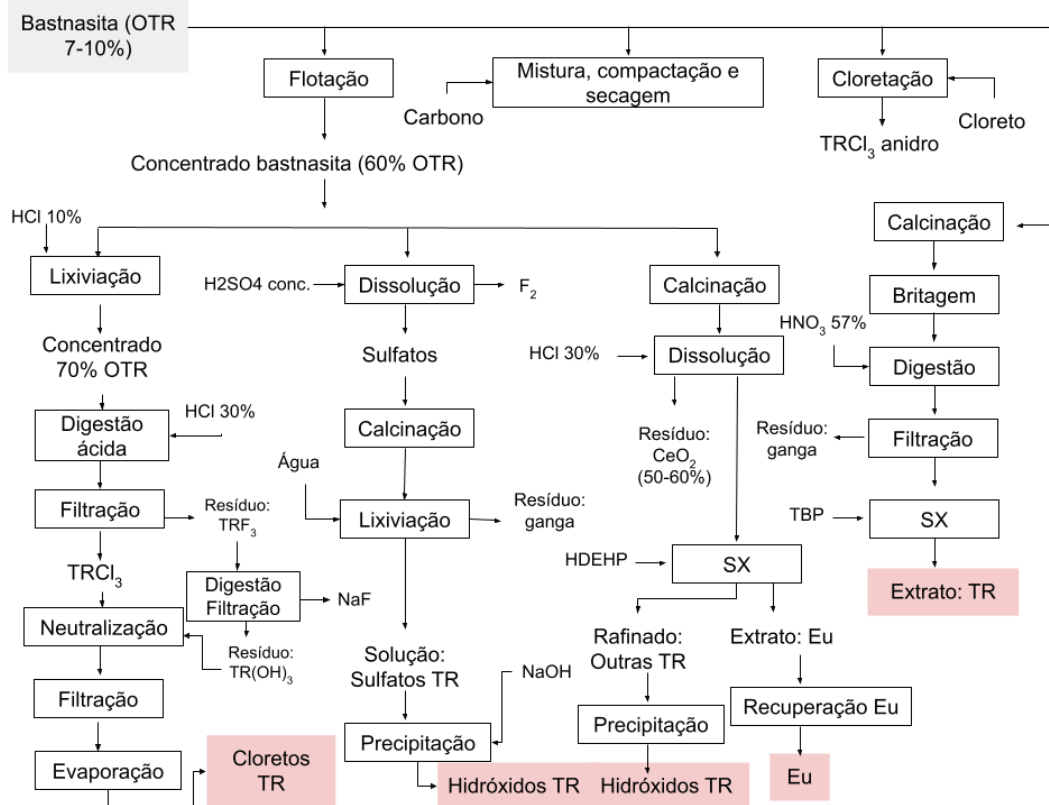
Além da decomposição do carbonato da bastnasita, a calcinação também promove a oxidação do Ce(III) para Ce(IV), o que facilita a posterior separação das TR uma vez que o Ce corresponde à aproximadamente metade do conteúdo de TR neste mineral e os demais ETR permanecem no estado de oxidação 3+ (JHA et al., 2016; HUANG et al, 2015).

O concentrado calcinado é posteriormente submetido à uma dissolução com ácido clorídrico concentrado. Tal processo faz com que o Ce(IV) seja reduzido e permaneça no resíduo sólido e as demais terras raras sejam lixiviadas e permaneçam em solução. A partir deste momento, é necessária a realização de uma série de extrações com solvente obter as terras raras contidas na solução separadas individualmente. O cério que resta na solução lixiviada é precipitado em fase aquosa e, em seguida, filtrado (Figura 10) (JHA et al., 2016).

Além da lixiviação utilizando soluções aquosas ácidas concentradas como agente lixiviante, alguns outros métodos são utilizados em diferentes minas de TR, como a lixiviação alcalina. Tais métodos envolvem, em sua maioria, a utilização soluções de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico ou hidróxido de sódio (JHA et al., 2016).

Atualmente, em Baotou (mina de Bayan Obo), utiliza-se o aquecimento do minério junto com uma solução concentrada de ácido sulfúrico visando a conversão da matriz de fluorocarbonatos da bastnasita em uma mistura sólida de sulfatos de terras raras, eliminando HF e CO<sub>2</sub> em suas formas gasosas. Os sulfatos são, então, submetidos a precipitação seletiva por meio da lixiviação do resíduo sólido com solução aquosa de NaCl ou água (JHA et al., 2016). Dessa forma, é necessária uma etapa de filtração para a retirada desses precipitados da solução lixiviada (HUANG et al, 2015).

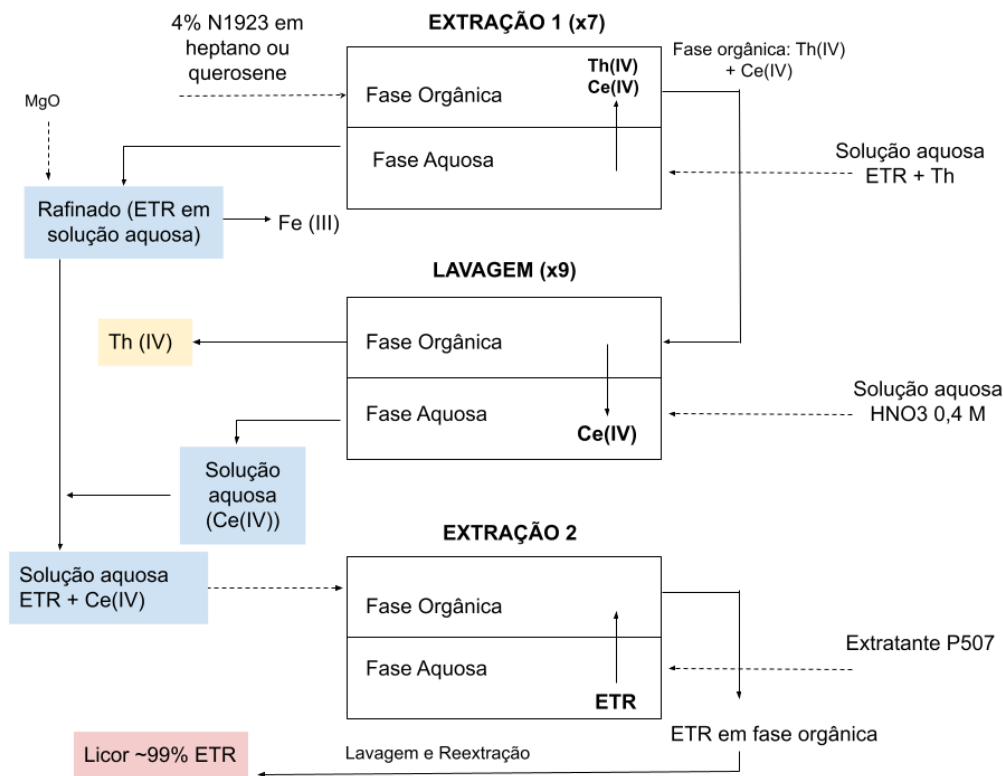
**Figura 9 - Processamento químico da bastnasita**



Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005).

O Th(IV) pode ser separado diretamente da solução contendo os ETR por extração por solvente com a amina primária N1923. Embora a seletividade da amina com relação ao tório seja alta, certa quantidade de cério é coextraída. A lavagem da fase orgânica com HNO<sub>3</sub> recupera o cério para a fase aquosa. Para conseguir uma separação eficiente, a solução contendo ETR e Th(IV) é submetida à extração com N1923 7 vezes e seu extrato é submetido à 9 passos de lavagem com solução aquosa de HNO<sub>3</sub>. Por último, os ETR podem ser concentrados por meio de um processo SX envolvendo sua extração com P507, após a retirada dos íons Fe da solução pela adição de MgO, e reextração com solução aquosa de HCl. A concentração total de ETRs na solução de HCl usada para a reextração foi superior a 200 g L<sup>-1</sup> de óxidos de ETR com uma recuperação superior a 99% (VERA, 2015; LI et al., 2004). Um fluxograma esquemático do processo de extração e separação de ETR e tório está apresentado na figura abaixo.

**Figura 10** - Fluxograma esquemático do processo de SX utilizado para separação de ETR e Th da bastnasita

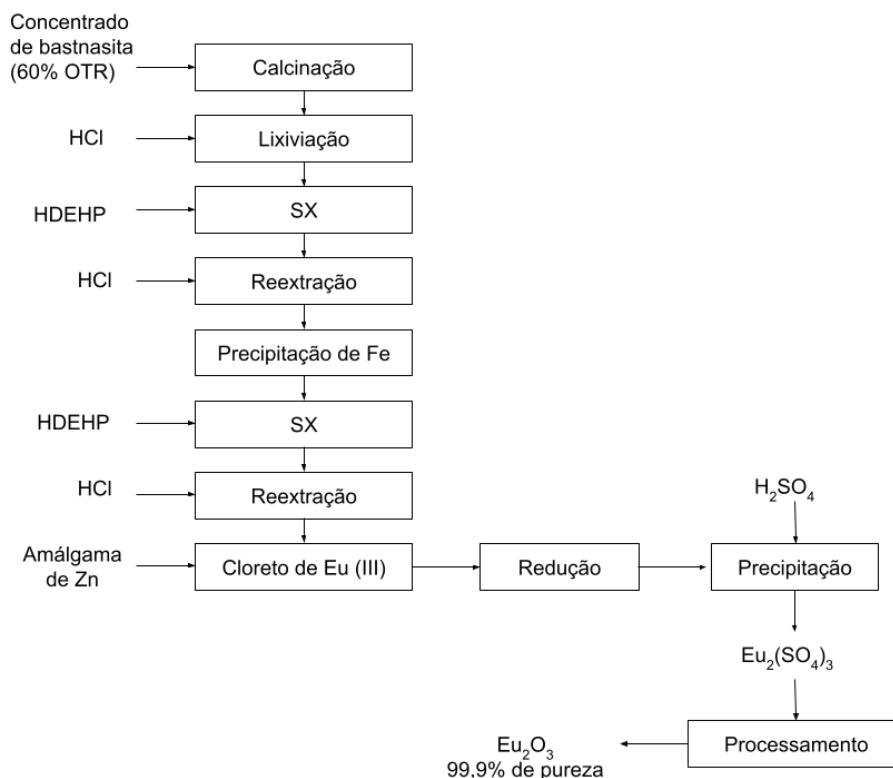


Fonte: Adaptado de LI et al. (2004).

Caso seja de interesse a separação dos ETR do licor obtido após as etapas de concentração/purificação mencionadas, utiliza-se a extração por solventes com P507 para separar cada um dos elementos (LI et al., 2004).

A separação dos ETR da bastnasita de Mountain Pass envolve a extração por para o processamento das TR no processo Molycorp para a produção de Európio. Para a separação de Eu é usado o D2EHPA, assim como a separação do Gd. O Európio é obtido com 99,9% de pureza, como mostrado no fluxograma esquemático apresentado na Figura 12 (VERA, 2015).

**Figura 11** - Processo Molycorp para obtenção de óxido de európio



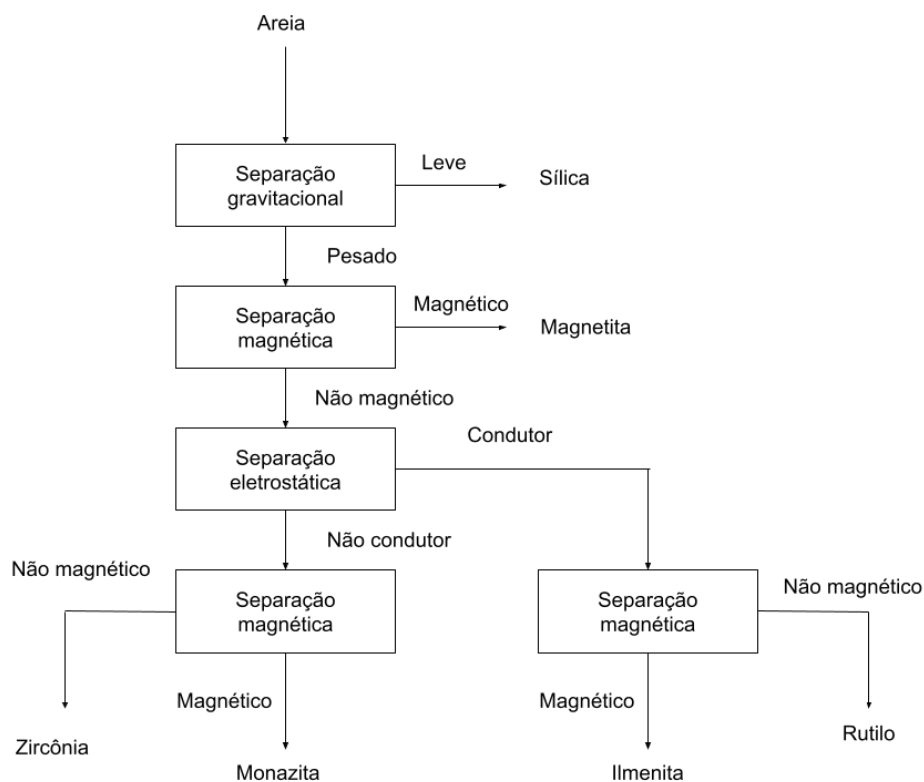
Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005).

A extração de terras raras a partir da monazita, assim como da bastnasita, requer a utilização de operações hidrometalúrgicas visando, principalmente, a separação de elementos como Th, por produzir efluentes radioativos, e Ce, que corresponde a maior parte do conteúdo de ETR desses minerais (LI et al., 2004).

Para a decomposição da estrutura fosfatada da monazita, a lixiviação é feita usando soluções ácidas ou alcalinas. Reagentes normalmente utilizados para esse propósito são o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$  em altas temperaturas (JHA et al., 2016). A tendência, no entanto, é de optar pela lixiviação alcalina pela possibilidade de se obter fosfato de sódio como subproduto e de realizar, portanto, o reciclo do  $\text{NaOH}$  (HABASHI, 2015).

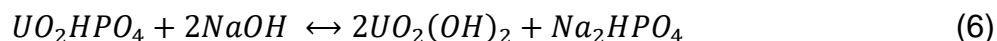
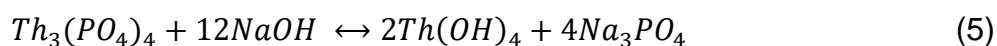
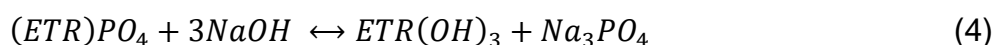
Visando aumentar o percentual de TR recuperadas ao final do processo, podem ser necessárias etapas físicas de beneficiamento das areias monazíticas que visam a separação da monazita de outros minerais, apresentadas na Figura 13; como o quartzo, a ilmenita, a zirconita e o rutilo; que frequentemente são encontrados nas areias das paleopraias, fontes de monazita (JHA et al., 2016).

**Figura 12** - Etapas do beneficiamento físico da monazita



Fonte: Adaptado de HABASHI (2015).

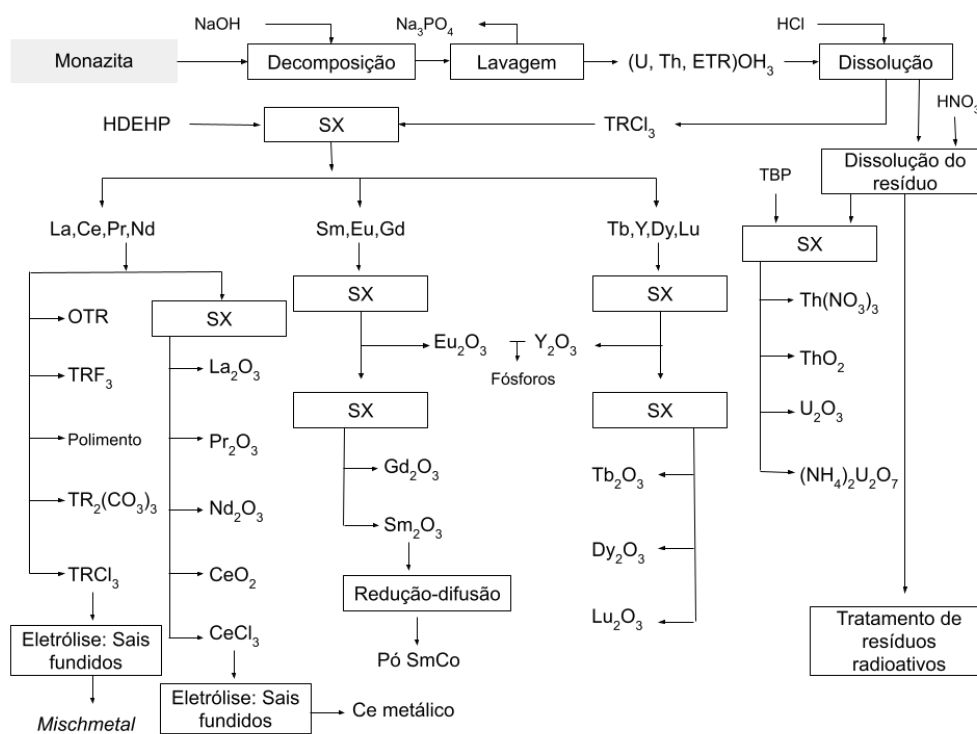
No caso na lixiviação alcalina da monazita utilizando NaOH como agente lixiviante obtém-se um sólido contendo hidróxidos de terras raras, tório e urânio, formados de acordo com as reações abaixo:



O concentrado sólido resultante da lixiviação alcalina é submetido à uma lixiviação ácida com uma mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> à quente. Essa segunda lixiviação produz um licor cujo conteúdo é de, principalmente, metais de terras raras e NaOH e fosfato que não reagiram. Após o resfriamento da solução, o NaOH e o fosfato que estão presentes na solução cristalizam na forma de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. A fase líquida restante é posteriormente submetida à diferentes processos de separação para obter as TR individualmente (JHA et al., 2016). A planta de Lao

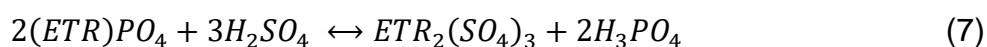
Yung realiza o processamento químico da monazita a partir da lixiviação alcalina, seguida de extrações por solvente para separar as terras leves, médias e pesadas, como mostrado no fluxograma simplificado da Figura 14. A partir da separação em grupos, se torna possível a separação individual dos elementos a partir de operações de extração com solvente e, em seguida, a recuperação do metal para cada uma de suas aplicações.

**Figura 13** - Fluxograma simplificado da planta química de Lao Yung



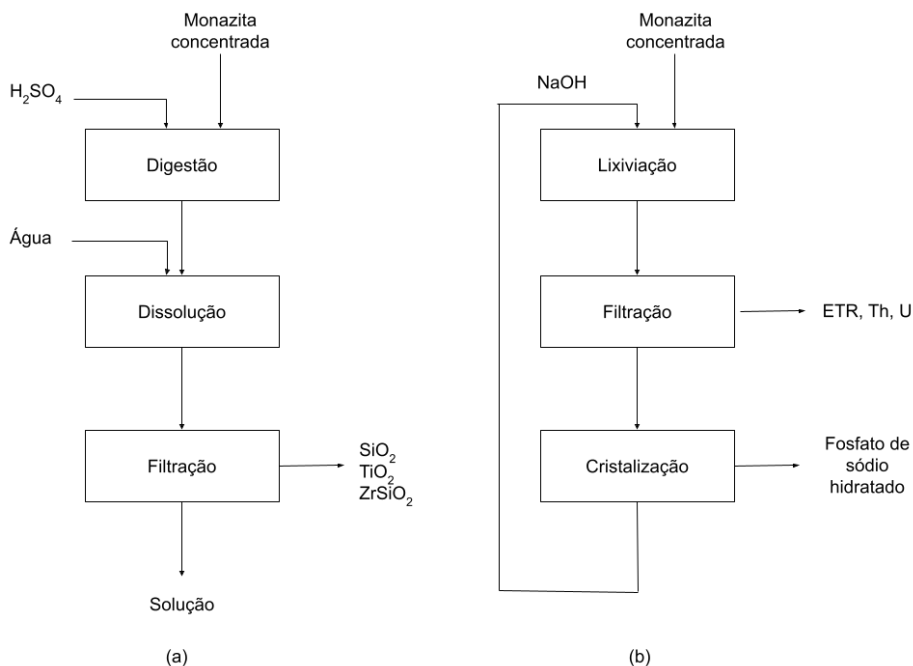
Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005).

Quando a opção é pela lixiviação ácida da monazita, utiliza-se uma solução concentrada de ácido sulfúrico à quente como agente lixiviante. Os ETR são obtidos na forma de uma pasta de sulfatos anidros ao fim do processo, juntamente com Th e U, formada de acordo com a seguinte reação:



Uma representação esquemática de ambos os processos de lixiviação da monazita é apresentada na figura abaixo. Sendo a lixiviação ácida representada pelo fluxograma (a) e a lixiviação alcalina pelo fluxograma (b).

**Figura 14** - Métodos de lixiviação da monazita. (a) Lixiviação ácida; (b) Lixiviação alcalina



Fonte: Adaptado de HABASHI (2015).

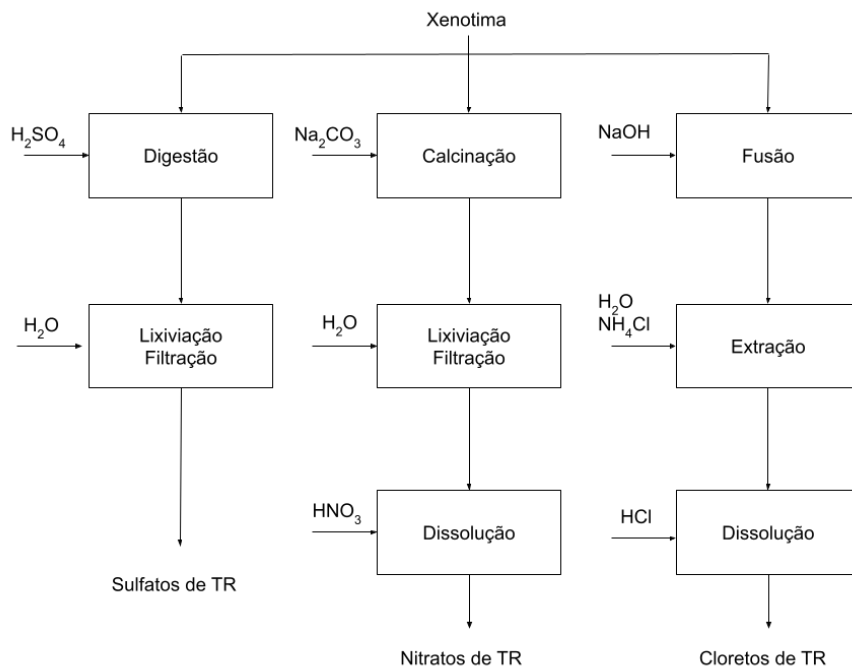
A precipitação das terras raras como sal duplo de sulfato usando o sulfato de sódio é usualmente empregada para separar o Ce(IV) lixiviado, a partir da bastnaesita e monazita. Entretanto, esse processo apresenta um baixo rendimento e é de difícil aplicação em operações práticas. A extração por solvente para separar Ce(IV) de Th(IV) de outros ETRs (La, Nd e Yb) pode ser realizada com eficiência em meio nítrico usando uma solução de D2EHPA em heptano. A reextração do Ce(IV) pode ser realizada com ácido sulfúrico diluído contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o cério pode ser recuperado a partir da precipitação com oxalato alcançando um produto de alta pureza (99,9 – 99,99%) com rendimento maior do que 85% e uma relação ThO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> < 10<sup>-4</sup> (VERA, 2015).

A empresa *Indian Rare Earth Ltd.* produz vários compostos de ETRs a partir de um licor de clorídrico obtido do tratamento químico da monazita. Elementos como Sm, Eu, Gd e Y são produzidos a partir da concentração do licor com D2EHPA, possibilitando a obtenção de tais ETR com purezas variando de 60 a 95%. Primeiro é realizada a separação dos ETRL, ETRM e ERTP para facilitar a posterior

separação dentre determinado grupo de elementos. O Nd e o Pr são separados dos ETRL e recuperados com 97% e 85% de pureza, respectivamente, em um processo usando P507 parcialmente saponificado. O Sm é obtido com 99,5% de pureza empregando o D2EHPA. O Eu é purificado com P507 depois do processo de redução com Zn até a pureza de 99,5%, a partir de uma solução inicial com 83% de Európio. Por último, em um mesmo processo de extração 4 produtos são obtidos, usando P507 saponificado a 20%. Esses produtos são: solução rica em Dy (87%), solução rica em Y (85%), solução rica em Gd e solução rica em Tb (82,7%) (VERA, 2015).

A extração de TR a partir da xenotima é feita com base em princípios similares aos apresentados para a bastnasita e monazita (JHA et al., 2016). O primeiro passo do processamento químico da xenotima, que precede a lixiviação e a separação das TR individuais, pode ser realizado com soluções ácidas, básicas e salinas com o objetivo de realizar a decomposição da estrutura mineral. O resíduo sólido dessa primeira etapa é então, lixiviado com água e o filtrado é submetido a um processo de separação (Figura 16). Quando os ETR são extraídos da xenotima, o ítrio é separado primeiramente por estar em maior proporção (VERA, 2015).

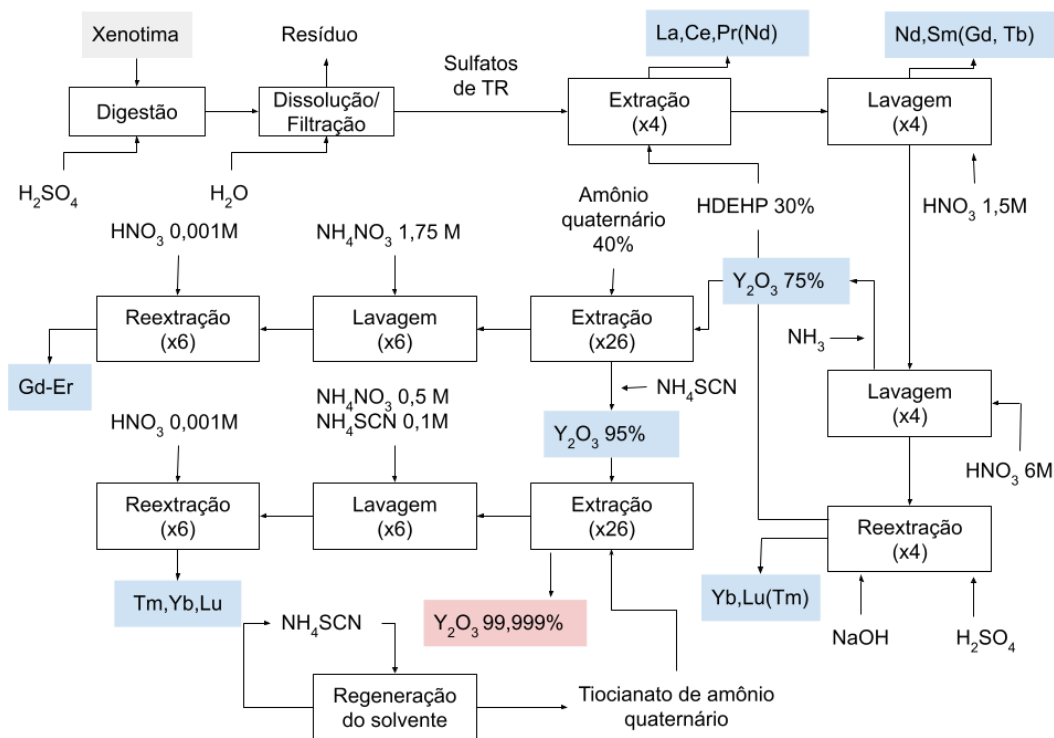
**Figura 15** - Processamento químico da xenotima



Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005).

A norueguesa *The Megon Company* realiza o processamento da xenotima com  $H_2SO_4$  para a recuperação de um concentrado de ítrio e óxido de ítrio de alta pureza, como mostrado na Figura 17.

**Figura 16** - Processo Megon para obtenção de óxido de ítrio de alta pureza



Fonte: Adaptado de GUPTA et al. (2005).

A xenotima é inicialmente submetida a uma digestão com  $H_2SO_4$  para a obtenção de uma solução com sulfatos de TR. Tal solução é submetida, então, a uma primeira etapa de separação com uma solução de HDEHP (30% em Shellsol T). Ao final dessa operação, temos os ETRP como extrato enquanto as demais TR (La, Ce, Pr e Nd) permanecem no refinado. Esse primeiro extrato passa por lavagens com  $HNO_3$ . A primeira etapa e lavagem remove a fração que contém Nd, Tb, Gd e Sm. Uma segunda lavagem separa o Y das demais ETRP e, portanto, parte dos elementos Yb, Lu e Tm são obtidos após sua reextração com NaOH e  $H_2SO_4$ . A solução concentrada de Y é processada para alta pureza em diversas etapas de extração usando um nitrato de amônio quaternário, que tem como extrato uma solução de Gd e Er, deixando o Y no refinado. O extrato contendo Gd e Er é submetido à lavagem e à reextração. Ao refinado, contendo Y, é adicionado tiocianato de amônio e essa solução é submetida novamente a diversas etapas de

extração que resultam na separação de Tm, Yb e Lu e óxido de ítrio com pureza de 99,999% é obtido (GUPTA et al., 2005).

No caso das argilas, as operações utilizadas para a extração das TR são significativamente mais simples. Como os OTR se encontram adsorvidas na superfície de aluminossilicatos, as operações utilizadas como pré concentração; como a flotação e as separações magnética, eletrostática e gravitacional; para as demais principais fontes minerais de terras raras não são necessárias. As TR associadas a esses minerais aluminossilicatos podem ser recuperadas com processos simples de troca iônica. Dessa forma, normalmente utiliza-se apenas a lixiviação, que é majoritariamente *in-situ* e utiliza  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  como agente lixiviante (HUANG et al, 2015). Na China, argilas com conteúdo de 0,08% a 0,8% em massa de terras raras são submetidas ao processamento com  $\text{NaCl}$  e  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  chegam a apresentar um percentual de recuperação de 90% de TR já em escala comercial (JHA et al., 2016). Com utilização da lixiviação *in-situ* há um percentual de recuperação de cerca de 75%, sem a necessidade de haver a remoção de camadas superficiais solo e, portanto, com um menor impacto ambiental se comparada à outras técnicas de lixiviação utilizadas no processamento das argilas. A utilização do sulfato de amônio durante o processamento, entretanto, resulta em uma série de problemas ambientais como a erosão do solo e a poluição de águas subterrâneas (HUANG et al, 2015).

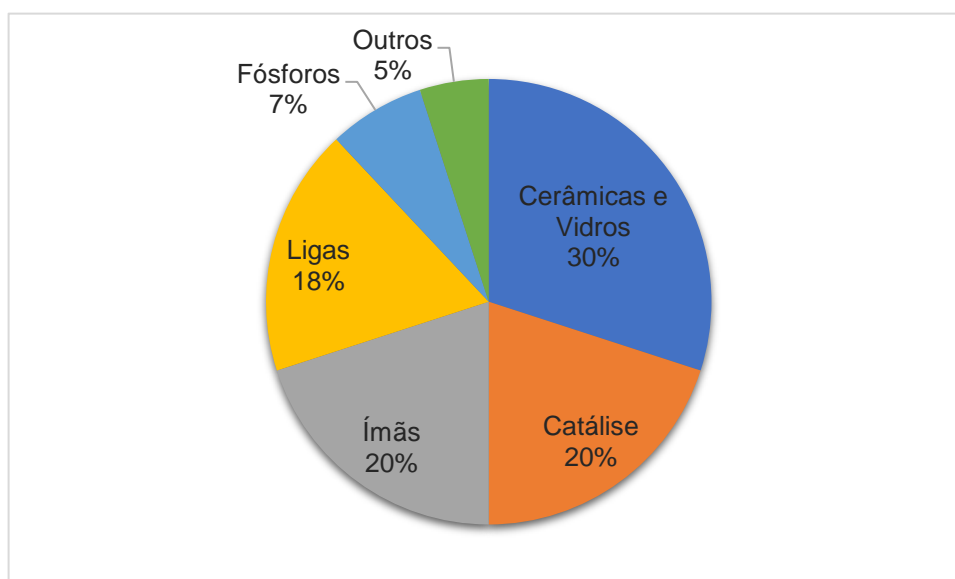
## 4.2 Principais aplicações

Relatos apontam que as primeiras aplicações de terras raras ocorreram cerca de 100 anos após a descoberta dos primeiros elementos terras raras: Ítrio e cério. Desenvolvidas por Carl Auer Welsbach, as camisas de lampiões a gás foram o ponto de partida para a utilização industrial de terras raras, que surgiu a partir do subproduto gerado durante a recuperação do tório: O mischmetal, uma liga contendo La, Ce, Pr, Nd, Fe e impurezas como Si e Pb. Desde então e até o início do século XX, as terras raras passaram a ser usadas como matéria prima para a produção do mischmetal, que começou a ser utilizado para pedras de isqueiros. Posteriormente, o mischmetal ganhou novas aplicações em isqueiros mais modernos, baterias recarregáveis do tipo níquel-hidreto metálico (Ni-MH), síntese orgânica e na indústria

metalúrgica para melhoria das propriedades mecânicas de ligas metálicas e na eliminação de impurezas no processo de fabricação do aço (MARTINS et al., 2005).

No cenário atual, os elementos terras raras são cruciais em diversas tecnologias modernas devido às suas excelentes propriedades ópticas e magnéticas, além de serem importantes no processo de transição para uma economia com viés mais sustentável. Estima-se que cerca de 20% dos ETR são utilizados como catalisadores (La e Ce), 21% como ímãs permanentes (Sm, Nd e Dy), 30% em aplicações relacionadas às indústrias de vidros e cerâmicas e 7% para a fabricação de fósforos (SWAIN et al., 2019). Essa distribuição de aplicações é mostrada na figura abaixo.

**Figura 17** - Aplicações dos elementos terras raras.



Fonte: Adaptado de SWAIN et al. (2019).

#### 4.2.1 Aplicações em Catálise

As aplicações em catálise representaram, até meados dos anos 80, as maiores aplicações dos óxidos de terras raras. Nesse segmento, esses compostos são utilizados majoritariamente como co-catalisadores, uma vez que sua adição ao catalisador tem mostrado resultados relevantes com relação ao aumento da atividade, da seletividade e da estabilidade térmica do material catalítico. Em catálise, as terras raras também podem ser utilizadas em diversas outras reações,

tais como hidrólise de ésteres fosfóricos, alquilação e alcilação de Friedel-Crafts, reações tipo Reformatsky, Diels-Alder, Barbier e Grignard e na polimerização de olefinas (MARTINS et al., 2005).

Um bom exemplo de aplicação de TR nesse segmento é a utilização no tratamento de emissões automotivas, sendo empregadas no conversor catalítico dos automóveis. Nessa aplicação específica é utilizado o óxido de cério, por conta de suas propriedades redox, de sua alta mobilidade de oxigênio e estabilização, visando a diminuição do nível de poluentes como CO, NOx e hidrocarbonetos gasosos a partir da oxidação desses gases. Para que a oxidação dos poluentes seja realizada com sucesso, o óxido de cério tem um papel fundamental: Ele tem a função de doar oxigênio da sua própria estrutura cristalina quando não há oxigênio o suficiente para que a oxidação seja completa (MARTINS et al., 2005).

Terras raras na forma de óxidos ou de cloretos são utilizados para a estabilização de zeólitas, que são catalisadores importantes na indústria petroquímica, exercendo papel importante no craqueamento de frações do petróleo (FCC) (MARTINS et al., 2005).

As zeólitas são aluminossilicatos porosos cujas estabilidades química e térmica são controladas para atuarem como catalisadores ativos e seletivos. Os íons de terras raras atuam como contra-íons e, conseqüentemente, proporcionam uma estabilidade estrutural para as zeólitas. Além disso, esses íons aumentam a acidez do meio, o que contribui para o aumento da atividade catalítica das zeólitas (MARTINS et al., 2005).

#### **4.2.2 Metalurgia**

As TR têm diversas aplicações em ligas metálicas. A mais antiga dessas ligas é o mischmetal que consiste em uma liga apenas de terras raras, em que os elementos terras raras individuais estão na mesma proporção em que ocorrem naturalmente na bastnasita ou na monazita, e foi a forma com que as TR foram inseridas como constituintes em diversas ligas metálicas e para as mais variadas aplicações (GUPTA et al., 2005).

Os ETR têm sua contribuição na descoberta e comercialização do ferro fundido nodular, que se forma quando partículas de grafite do ferro fundido formam nódulos. Nesse contexto, os ETR são adicionados na produção do ferro fundido

nodular na forma de mischmetal ou de silicatos de TR e têm o papel de auxiliar a nucleação do grafite e, conseqüentemente, a formação dos nódulos (GUPTA et al., 2005).

A adição de ETR na forma de mischmetal ou silicatos à aços ocorre com a finalidade de diminuir o efeito prejudicial causado pela presença de enxofre nessas ligas. Sem a adição de TR, a produção do aço na presença de enxofre leva a formação sulfetos de ferro que se concentram nos contornos de grão e resultam em um aço com propriedades mecânicas inferiores. As TR na presença de enxofre, no entanto, tendem a formar componentes mais estáveis e que formam inclusões que não se concentram nos contornos de grão. Esse comportamento dos  $TR_2S_3$  ou  $TR_2S_2O$  resulta em melhores propriedades mecânicas para o aço, como uma maior ductilidade e resistência à fadiga (GUPTA et al., 2005).

As superligas são utilizadas, normalmente, em condições oxidantes e de altas temperaturas. Nesse contexto, TR são adicionadas com o objetivo de aumentar sua resistência à oxidação. Y, La e Ce são os principais elementos aplicados nessa classe de ligas. Normalmente, menos de 1% de ETR são adicionados na sua forma individual metálica e aumentam drasticamente a performance dessas superligas (GUPTA et al., 2005).

#### **4.2.3 Ímãs Permanentes**

A aplicação de ETR como ímãs permanentes é uma das mais relevantes atualmente. No final da década de 1960 ligas de SmCo começaram a ser utilizados como ímãs. Na década de 1980 ímãs mais baratos e mais poderosos começaram a ser disponibilizados no mercado, como os ímãs NdFeB (GUPTA et al., 2005).

Os ímãs permanentes comerciais mais comuns com ETR em sua composição são os ímãs de ligas  $SmCo_5$  e  $Nd_2Fe_{14}B$ . Sua utilização abrange motores, relógios, tubos de microondas, computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM) e separação magnética, por exemplo (MARTINS et al., 2005). As terras raras utilizadas com essa finalidade (Nd, Pr e Sm) atuam como um “canalizador” do ferromagnetismo de metais de transição como Fe e Co, aumentando sua resistência à desmagnetização desses metais. A adição de Dy e Tb em ímãs com base de Nd aumentam sua resistência à desmagnetização (HATCH, 2012).

Essas características vêm revolucionando o emprego dos imãs permanentes nos últimos anos, sendo aplicados em motores e geradores elétricos de alta performance, como em veículos híbridos e elétricos e em turbinas eólicas (HATCH, 2012).

#### **4.2.4 Cerâmicas e Vidros**

Óxidos de terras raras, principalmente de Ce e de Y, são utilizados com o objetivo de auxiliar o processo de sinterização na metalurgia do pó por conta de sua capacidade de eliminar espaços vazios que fragilizam a estrutura dos produtos. Durante a sinterização, há a formação de uma fase líquida formada por Si-Y-O-N, que resfria formando uma ligação microcristalina entre os grãos e, assim, diminui a possibilidade de formação de trincas (GUPTA et al., 2005).

O ítrio possui aplicações no ramo dos refratários, uma vez que é utilizado para a estabilização da fase cúbica da zircônia em alta temperatura. A zircônia estabilizada é um dos refratários mais estáveis a altas temperaturas em condições oxidantes ou redutoras e possui alta resistência ao choque térmico (GUPTA et al., 2005).

A indústria vidreira utiliza alguns óxidos de terras raras para diferentes propósitos. Óxido de cério pode ser utilizado para realizar o polimento e a descoloração de vidros comuns. No caso da coloração, o cério pode ser empregado em conjunto com outros óxidos de terras raras, como o neodímio. Na fabricação de lentes oftálmicas e na fabricação de recipientes de vidro específicos para o armazenamento de alimentos que são afetados pela luz, o cério é utilizado devido ao fato de seu íon ser um bom absorvedor de UV, podendo também ser empregado na fabricação de lentes de óculos escuros. Nesse último caso, európio também é utilizado. Óxidos de lantânio, neodímio e praseodímio também possuem aplicações na indústria de vidros. O lantânio é utilizado para a fabricação de lentes de precisão, enquanto uma mistura de neodímio e praseodímio é usada na fabricação de óculos de proteção para uso em fusão e soldagem (MARTINS et al., 2005).

#### **4.2.5 Materiais Luminescentes**

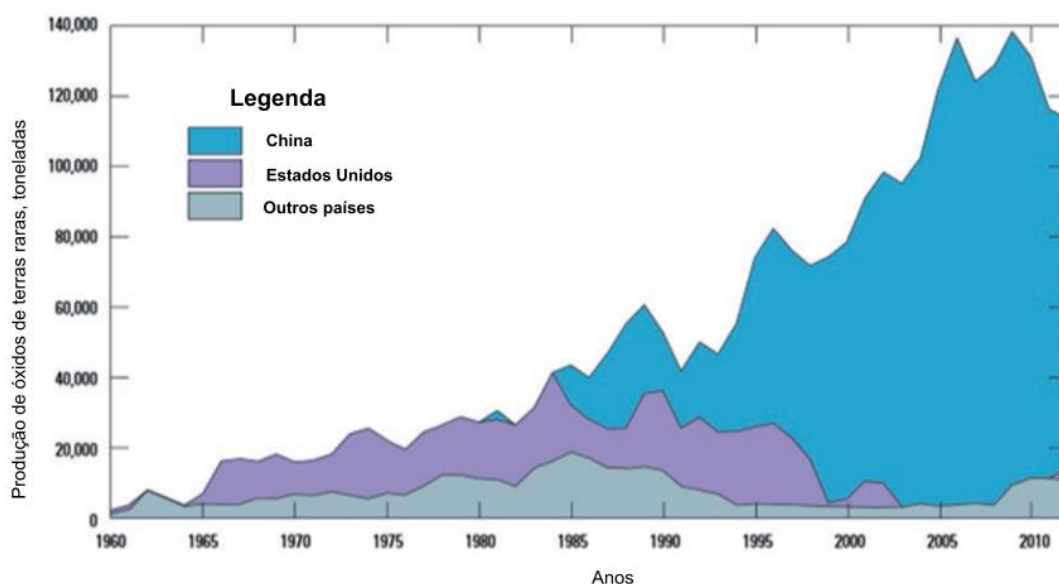
Os materiais luminescentes, comumente chamados de fósforos, são materiais constituídos por uma rede cristalina (hospedeira) e um centro luminescente (ativador). Por conta da baixa absorção de íons lantanídeos, um sensibilizador é adicionado à matriz hospedeira. A função do sensibilizador é absorver a energia e transferi-la para o ativador. O ativador, então, absorve a radiação, passa para o estado excitado e retorna ao estado fundamental emitindo luz (luminescência) ou cedendo calor à rede cristalina hospedeira. Um exemplo ETR que podem ser aplicados com essa finalidade é a combinação de  $Y_2O_3$ , utilizado como rede cristalina hospedeira, e o íon  $Eu^{3+}$  como ativador. Esses materiais podem ser usados em aparelhos de televisão, fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs etc. (MARTINS et al., 2005).

#### **4.3 Panorama geral do mercado global de terras raras**

A produção mundial de terras raras vem aumentando de forma significativa desde os anos 1950. Desde então, os Estados Unidos eram o principal player até a entrada da China no mercado, no início da década de 1980. A produção em larga escala de TR em território chinês tornou o país o principal produtor mundial (GANGULI et al., 2018).

Como consequência da baixa dos preços ocasionada pela entrada de um grande volume de produção vinda a China, em 2015 ocorre o fechamento da maior mina de terras raras fora do território chinês, a mina de Mountain Pass, nos EUA, reforçando o protagonismo chinês no mercado internacional de terras raras. O histórico da produção mundial de OTR, em toneladas métricas, está apresentado abaixo na Figura 18.

**Figura 18** - Produção global histórica de terras raras em diferentes países, em toneladas métricas.



Fonte: Adaptado de (GANGULI et al., 2018)

Em 2012, apesar de Brasil, Vietnã, Rússia e EUA deterem, juntos, boa parte das reservas minerais mundiais de TR, a China se posiciona como principal centro de exploração e separação de TR concentrando cerca de 87% da produção mundial de OTR. A China também se posiciona como maior consumidor de OTR, consumindo cerca de 67% de todo o conteúdo produzido. Os principais consumidores dos OTR, além de China, são o Japão, os EUA e a Alemanha (ANDRADE, 2013).

Além da detenção dos recursos naturais necessários, a produção de terras raras enfrenta o desafio de se ter uma extração em volumes suficientes para que o processo seja economicamente viável (CGEE, 2013). Tal fato é evidenciado pelo elevado grau de pureza exigido para aplicações de alta tecnologia e sua dificuldade de obtenção, uma vez que se trata de elementos de elevada similaridade química e que se encontram associados na forma de minerais na natureza (DE SOUSA FILHO et al., 2014).

A discrepância mencionada entre a presença de reservas minerais e a produção, de fato, de terras raras em diversos países pode ser observada na Tabela 6.

**Tabela 6** - Reserva e produção mundial aproximados em 2012.

<b>Países</b>	<b>Reservas (10<sup>3</sup> t)</b>	<b>Produção (t)</b>	<b>Produção (%)</b>
Brasil	22.000	205	0,2
China	55.000	95.000	86,9
Estados Unidos	13.000	7.000	6,4
Austrália	1.600	4.000	3,7
Índia	3.100	2.800	2,6
Malásia	30	350	0,3
Outros países	41.000	-	-
<b>Total</b>	<b>135.730</b>	<b>109.355</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Adaptado de (ANDRADE, 2013).

A China, no entanto, além de possuir somente cerca de 40% das reservas minerais de TR e ser a principal produtora no cenário global, atualmente também é a principal detentora da tecnologia de separação nos ETR individuais, de seu processamento em MTR e da produção de ímãs permanentes e fósforos (SWAIN et al., 2019).

Em decorrência da dificuldade de obtenção dos dados de produção chineses, estima-se que, em 2011, produção mundial era de 113.000 t/ano, enquanto a demanda já era de 105.000 t/ano, com previsão de crescimento até 195.000 t/ano em 2016 (HATCH, 2012). Em 2011, a China já representava cerca de 68% da demanda global de terras raras; sendo a maioria usada como ímãs permanentes, ligas metálicas e catálise; como mostrado na Tabela 7.

**Tabela 7** - Demanda global estimada de terras raras em 2011 em toneladas/ano

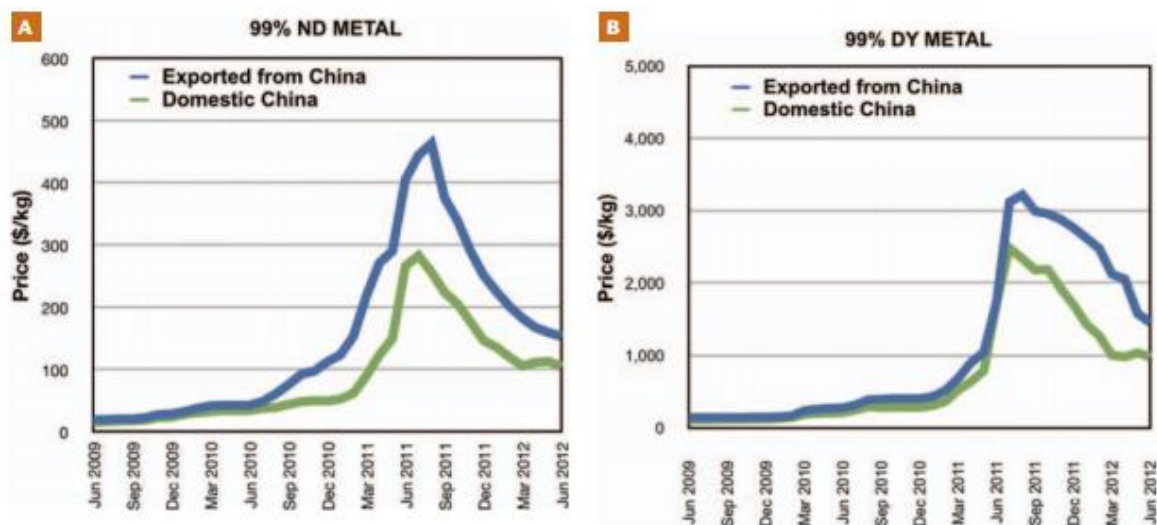
<b>Uso Final</b>	<b>China</b>	<b>Estados Unidos</b>	<b>Japão e Sudeste Asiático</b>	<b>Outros</b>	<b>Total</b>
Ímãs Permanentes	16.500	500	3.500	500	21.000
Ligas Metálicas	15.000	1.000	4.000	1.000	21.000
Catálise	11.000	5.000	2.000	2.000	20.000
Pós de Polimento	10.500	750	2.000	750	14.000
Fósforos	5.000	500	2.000	500	8.000
Aditivos de Vidro	5.500	750	1.000	750	8.000
Cerâmicas	3.000	1.500	2.000	500	7.000
Outros	3.500	500	1.500	500	6.000
<b>Demanda Total</b>	<b>70.000</b>	<b>10.500</b>	<b>18.000</b>	<b>6.500</b>	<b>105.000</b>
<b>Market Share</b>	<b>68%</b>	<b>10%</b>	<b>16%</b>	<b>6%</b>	<b>100%</b>

Fonte: Adaptado de (HATCH, 2012).

Em 2010, o governo chinês impôs quotas de exportação de TR, em sua forma natural ou de compostos simples de ETR, provenientes da China. Especula-se que esse movimento teve como motivação iniciativas de âmbito ambiental de governos ocidentais, tais como o fechamento de minas poluentes e ineficientes; além do problema de fiscalização de operações ilegais de extração de TR por parte do governo chinês (HATCH, 2012).

No final de 2010 e início de 2011 aplicação dessa política teve um impacto significativo no preço de TR no mundo, principalmente no de ETRL e seus óxidos. Observa-se esse comportamento nos preços de Nd e Dy na Figura 19, abaixo.

Figura 19 - Oscilações nos preços de Nd (A) e Dy (B) de 2009 a 2012



Fonte: (HATCH, 2012).

O anúncio das restrições à importação de TR provenientes da China causa, inicialmente, um aumento do preço dos materiais exportados. Tal comportamento pode ser associado a uma sobrecarga de exportadores e produtores chineses. Esses agentes, prevendo restrições que impactariam direta ou indiretamente sua produção, atribuem um valor adicional para as toneladas de TR disponível, além do preço do material por si só (HATCH, 2012).

Em 2011, os preços de terras raras dentro do território chinês começam a aumentar, de forma similar ao observado nos preços praticados na exportação (Figura 19). Tal aumento é atribuído ao aumento da especulação, ao armazenamento desses materiais na China e à exportação ilegal. Os preços da maioria das terras raras atingiram seu máximo em meados de 2011 e diminuíram desde então. Os relatórios oficiais de exportação chineses mostram uma redução significativa dos volumes de materiais exportados, indicando certo grau de destruição da demanda, especialmente para os materiais com base em La e Ce, que normalmente constituía cerca de 60% a 70% da exportação (HATCH, 2012).

Essas incertezas quanto ao fornecimento de TR pela China têm mobilizado os países consumidores a buscarem formas alternativas para garantir seu suprimento. A principal alternativa encontrada foi por meio de acordos de cooperação e parcerias com outros países, com o objetivo de desenvolver projetos voltados à produção e ao processamento mineral dos recursos e suas aplicações (CGEE, 2013).

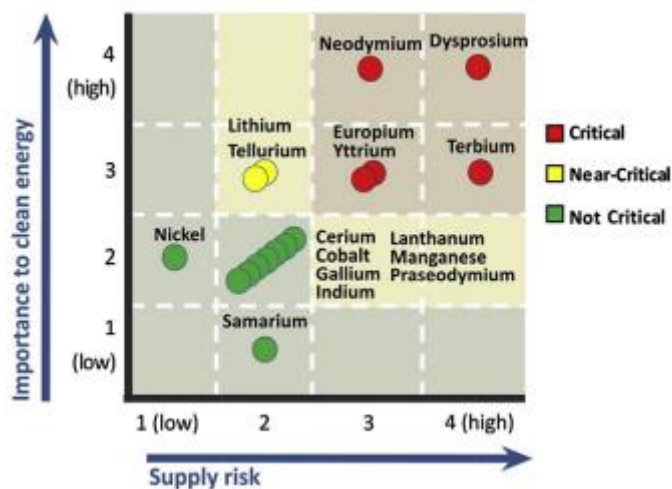
Até o início da produção em novos empreendimentos fora da China, estima-se que os preços apresentarão variações menos significativas. Segundo a empresa Roland Berger, em 2011, os preços dos ETR sofrerão a influência, principalmente, de alguns fatores principais: A estratégia de atração de empresas de alta tecnologia para a China, visando o monopólio do mercado; a possibilidade de fornecimento de ETR fora da China; e a demanda crescente por ETR em aplicações de alta tecnologia (ROSENTAL, 2008).

No Brasil, embora as ocorrências de TR sejam numerosas e indicativas de grandes volumes, existe a necessidade de um esforço significativo no sentido de determinar sua real importância econômica e a viabilidade técnica de sua exploração (CGEE, 2013). Em 2011, as importações de compostos de terras raras representavam um valor aproximado de US\$ 7 milhões e representa cerca de 1% do mercado mundial (ROSENTAL, 2008).

O mercado nacional caracteriza-se pelo consumo de compostos de terras raras em purezas não muito elevadas e em aplicações de baixo ou relativo conteúdo tecnológico. Sendo as mais significativas aplicações: Cloreto de lantânio para fabricação de catalisador para craqueamento de petróleo; hidróxido e óxido de cério, para fabricação de vidros especiais e para polimento de vidros e lentes; composto de cério de alta pureza para a fabricação de catalisadores automotivos; óxido de praseodímio, para aplicação como pigmento, em sua maioria usado em tubulações plásticas; e óxido de neodímio, para fabricação de capacitores eletrônicos (ROSENTAL, 2008).

O aumento da popularidade de carros híbridos e elétricos, turbinas eólicas e lâmpadas fluorescente compactas vem causando um aumento da demanda e do preço dos ETR. Em 2010, A *European Commission* cita os ETRs como o grupo de matérias primas mais críticas e que apresentam o maior risco atrelado ao seu fornecimento para a União Europeia. Tal fato também foi reconhecido pelo departamento de energia norte-americano (DOE), que apresentaram uma matriz de criticidade a médio prazo (Figura 20). A partir de tais relatórios, os ETR apontados como mais críticos a médio prazo são: Neodímio, európio, térbio, disprósio e ítrio (SWAIN et al., 2019).

**Figura 20** - Matriz de criticidade de matéria prima a médio prazo



Fonte: (SWAIN et al., 2019).

Antecipa-se que haverá um aumento de 700% e 2600% da demanda por Nd e Dy, respectivamente, nos próximos 25 anos. Para mitigar os problemas que tangem o fornecimento de tais matérias primas, algumas alternativas foram avaliadas, como a substituição das TR por metais menos críticos e o investimento na mineração de novos ou antigos depósitos de ETR, como observado com a reabertura da mina de Mountain Pass, que retomou a produção em 2012 (SWAIN et al., 2019).

#### 4.4 Reciclagem de Terras Raras

Tanto no cenário nacional como no cenário global, é possível perceber que na medida em que ocorrem os avanços tecnológicos, surgem novas aplicações para cada um dos ETR de forma individual. Esse fato faz com que a demanda dos ETR, quando analisados separadamente, seja instável. Ou seja, com o passar dos anos é provável que haja um aumento da demanda por elementos específicos e diminuição da demanda por outros elementos. Com isso surge o presente desafio: Manter uma produção que supra as necessidades do mercado mesmo com uma demanda variável e imprevisível à médio e longo prazo de cada um dos ETR (BINNEMANS et al., 2015).

A necessidade de haver uma certa estabilidade nos preços de mercado das TR faz com que a simples solução de armazenamento dos elementos produzidos em excesso seja inviável do ponto de vista econômico. Diante disso, algumas das soluções propostas são a diversificação das fontes de TR, a reciclagem de produtos

com elevado teor de TR, a substituição desses elementos por outros em determinadas aplicações, a redução de seu uso e o desenvolvimento de novas aplicações que envolvem grande volume de TR (BINNEMANS et al., 2015).

Uma das soluções que vem ganhando relevância com o passar dos anos é a reciclagem. A técnica de reciclagem pode ser realizada de diversas maneiras, que se diferenciam entre si basicamente pelo momento em que o material é reciclado. A reciclagem de TR pode ser realizada tanto diretamente a partir de sucata rica em ETR produzida durante o processo de produção quanto a partir do produto ao fim de seu ciclo de vida (produto EoL) que possui ETR na sua composição (em menor ou maior quantidade, impactando na complexidade do processo de reciclagem); que podem ser provenientes de estoques de empresas ou de aterros contendo resíduos sólidos urbanos, por exemplo (BINNEMANS et al., 2015). Bons exemplos de produtos EoL que podem ser reciclados são componentes elétricos e eletrônicos como lâmpadas fluorescentes, baterias e ímãs.

Em diversos países do mundo, o descarte do lixo eletrônico e elétrico (LEE) vem se tornando uma grande preocupação principalmente em razão do grande volume em que são produzidos: Aproximadamente 55,2 milhões de toneladas em 2021 e com um aumento de 3% a 5% ao ano. Essa categoria contempla produtos como placas de circuito impressas, tubos de raios catódicos, ímãs, baterias, lâmpadas, telas do tipo LCD, computadores e periféricos, celulares, entre outros produtos, que são descartados ao fim do seu ciclo de vida.

Ao mesmo tempo em que o descarte desses materiais cresce a cada ano, tal prática é danosa ao meio ambiente; por conta da grande quantidade de plásticos, aditivos plásticos e metais tóxicos em sua composição. Além disso, o LEE contém diversos componentes ainda utilizáveis e de alto valor agregado, como os MTR e metais preciosos (SWAIN et al., 2019), (TUNCUK et al., 2012).

Cerca de 20% dos ETR são utilizados na forma de ímãs permanentes de terras raras, que são amplamente utilizados em produtos eletrônicos como discos rígidos (HDs), celulares, alto falantes, turbinas eólicas, carros elétricos, geradores etc. (TUNCUK et al., 2012). Os elementos encontrados em maiores quantidades nesses materiais são o neodímio, ferro e boro, os chamados ímãs NdFeB (ligas  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). Outros elementos como praseodímio, gadolínio, térbio e disprósio também são encontrados em menores quantidades e tem seu teor variável em função da aplicação do ímã. A adição de Dy, por exemplo, tem como finalidade o

aumento da estabilidade do ímã para possibilitar sua aplicação em altas temperaturas sem haver desmagnetização do material (FERREIRA et al., 2013).

Os ímãs de ligas de SmCo ( $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ) também são um exemplo de ímãs comuns baseados em TR; que apresentam alta resistência a desmagnetização, à corrosão e excelente estabilidade térmica. Por ter um custo mais elevado em relação aos ímãs NdFeB e por possuírem um baixo poder de magnetização, esses tipos de ímãs normalmente são usados em aplicações mais específicas que demandam sua estabilidade térmica e resistência à corrosão, como na indústria aeronáutica (FERREIRA et al., 2013).

No caso de grandes ímãs, como aqueles provenientes de turbinas eólicas e carros elétricos, é possível fazer a reciclagem direta. Em todos os outros casos existe a necessidade de se realizar o processamento das ligas de ímãs de TR. Para aplicações onde se observa diferenças de composição dos ímãs de ETR entre os fabricantes, como no caso de discos rígidos, é possível utilizar diretamente a liga processada na forma de pó ou por fusão para a produção de novos ímãs de terras raras. Nos demais casos, normalmente é feita a separação das terras raras dos metais de transição e de outros elementos presentes em ligas de ímãs. As misturas de ETRs recicladas são então separadas nas terras raras individuais e podem ser transformados em novas ligas de terras raras para a produção de ímãs ou em outras aplicações (FERREIRA et al., 2013).

Fósforos de lâmpadas fluorescentes ao fim do ciclo de vida são uma fonte importante de ETRP como európio, térbio e ítrio. As três opções principais para a reciclagem do fósforo desses materiais são a sua reutilização direta dos fósforos em novas lâmpadas fluorescentes; método mais simples por não demandar o processamento químico do fósforo; a reciclagem dos componentes individuais por meio de métodos físico-químicos de separação para reutilização em novas lâmpadas; e o processamento químico do fósforo para recuperar os elementos terras raras (FERREIRA et al., 2013).

Apesar de ser o método mais simples para a reciclagem das lâmpadas fluorescentes, a sua reutilização fica restrita a um único tipo de lâmpada, uma vez que diferentes lâmpadas utilizam diferentes misturas de fósforos. A reciclagem dos componentes individuais, apesar de não terem uma aplicação tão restrita quanto a reutilização direta, possui alguns obstáculos para a produção de fósforos de alta pureza. No geral, o processamento químico é o método mais abrangente, ou seja, é

aplicável a todos os tipos de misturas de fósforos e em outras aplicações, mas, em contrapartida, faz uso de diversas etapas de processamento. No processamento químico dos fósforos, as etapas empregadas são as mesmas que são utilizadas quando se deseja extrair os ETR de fontes minerais e, portanto, possui desvantagens atreladas ao grande consumo do reagente e de água de descarte. No caso das lâmpadas fluorescentes, a remoção total do mercúrio presente no material é, juntamente com a separação das TR, um dos maiores desafios durante o processo de produção (FERREIRA et al., 2013).

A reciclagem de fósforos em tubos de raios catódicos usados em televisores coloridos e monitores de computador tem um grande potencial decorrente da substituição das telas que utilizam tubos de raios catódicos por outras que apresentam tela de cristal líquido, LED/LCD e descarga de plasma. Como resultado dessa substituição existe um aumento considerável no descarte de computadores e outros equipamentos eletrônicos. Tais equipamentos eletrônicos apresentam como revestimento um pó constituído por uma mistura de óxidos e sulfetos que contém ETR, principalmente európio e ítrio, e outros metais como chumbo, zinco, estrôncio, zircônio e índio. Sendo assim, a recuperação das terras raras e dos demais metais desse tipo de produto mostra-se como uma boa oportunidade tanto do ponto de vista econômico quanto em relação às questões ambientais (FERREIRA et al., 2013).

Nos últimos anos, as baterias Ni-Cd tem sido substituídas pelas baterias do tipo Ni-MH para diversos fins tecnológicos. As baterias Ni-MH são majoritariamente utilizadas em baterias de carros híbridos, sendo 57% das baterias são utilizadas com esse propósito, cujo mercado vem crescendo consistentemente. As duas baterias se diferem basicamente pela composição do ânodo: Nas baterias Ni-Cd, o ânodo é composto por uma liga de cádmio e nas baterias Ni-MH esse eletrodo é constituído por uma liga de armazenamento de hidrogênio. Em ambos os casos o cátodo é feito de hidróxido de níquel (TUNCUK et al., 2012; FERREIRA et al., 2013).

O uso de ETR nessa aplicação é devido à sua propriedade de absorver gás hidrogênio e formar o hidreto metálico. Um elemento utilizado com essa finalidade é a liga  $\text{LaNi}_5$ , que resulta no hidreto metálico  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ . Devido ao alto custo dessa liga, que utiliza La de alta pureza em sua composição, podem ser utilizadas ligas de menor valor agregado como o *mischmetal* ou outras ligas multicomponentes (FERREIRA et al., 2013).

A recuperação dos ETR provenientes de produtos EoL normalmente envolve quatro principais passos: A coleta dos produtos, seu pré-tratamento, sua separação e purificação e a recuperação dos óxidos e/ou sais de TR (SWAIN et al., 2019).

O pré-tratamento é feito preferivelmente de empregando métodos físicos, principalmente devido ao menor custo. Os métodos físicos de pré-tratamento mais comumente utilizados são:

1. Seleção: Separação das partes reutilizáveis;
2. Redução de tamanho: Trituração das partes escolhidas para a separação de fios, plásticos e metais;
3. Triagem dos materiais;
4. Separação magnética, gravitacional e por tamanho das partículas: Separação de metais ferrosos e não ferrosos;
5. Separação eletrostática.

Dependendo do produto EoL utilizado são necessários outros passos de pré-tratamento antes da lixiviação e subsequente separação. (SWAIN et al., 2019)

No caso das baterias Ni-MH é necessário realizar um tratamento com nitrogênio líquido para a separação do aço; a trituração, para desmontar a bateria; a triagem dos materiais que foram desmontados; a separação magnética; e um tratamento térmico; para a separação de materiais não magnéticos e orgânicos. Já no caso das lâmpadas fluorescentes, há a necessidade de separar materiais indesejados, o que é feito por meio da trituração; seguida do peneiramento de materiais secos e de materiais úmidos; e fusão alcalina, que, em alguns casos, aumenta a lixiviabilidade de pós fluorescentes (SWAIN et al., 2019).

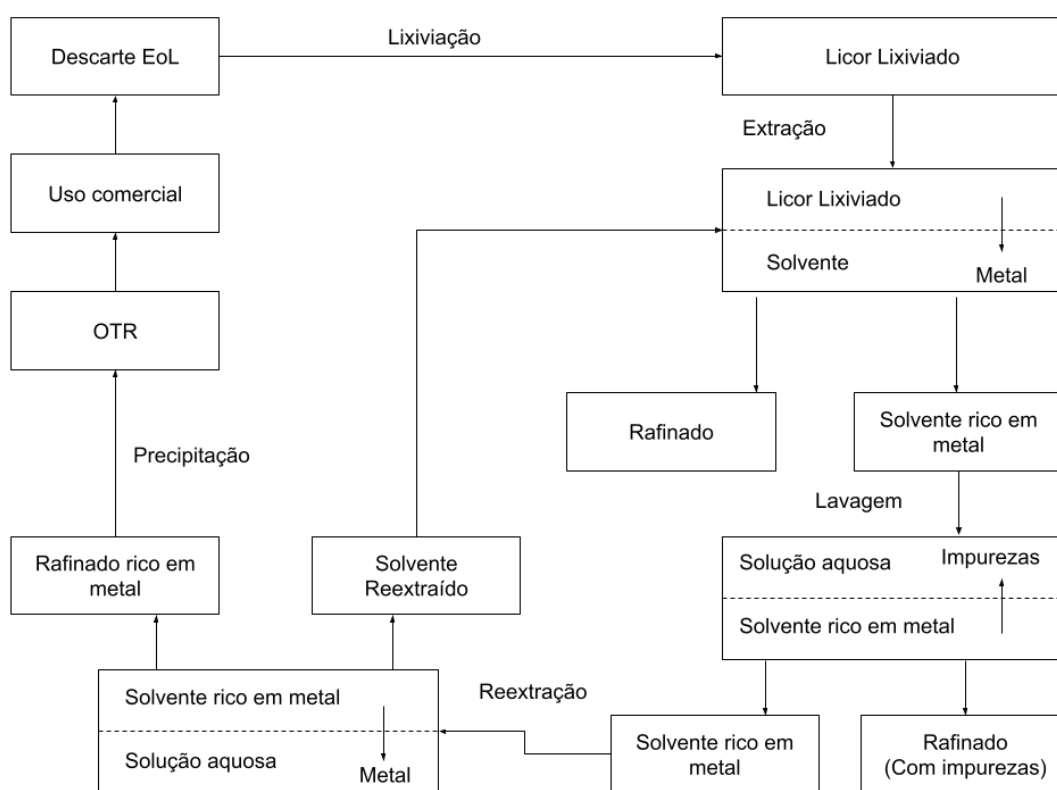
Os processos hidrometalúrgicos são, em geral, aplicáveis a todos os tipos de ímãs e a ligas oxidadas e não-oxidadas. As etapas de processamento são semelhantes àquelas utilizadas na extração das TR de fontes primárias. No entanto, a utilização de uma rota hidrometalúrgica envolve o consumo de grande quantidade de reagentes e geração de grande volume de água a ser descartada (FERREIRA et al., 2013). Um exemplo de rota hidrometalúrgica envolvendo SX, que pode ser empregada para a recuperação de ETR de produtos EoL, está apresentado na Figura 21.

Os métodos pirometalúrgicos são aplicáveis, em geral, a todos os tipos de ímãs, não geram água como resíduo e utilizam um menor número de etapas de processamento quando comparados aos métodos hidrometalúrgicos. A fusão direta

do material permite obter as ligas e a extração do metal líquido permite a obtenção de elementos terras raras em estado metálico. No entanto, esse tipo de processo envolve um alto consumo de energia, geram grande quantidade de resíduos sólidos e não podem ser aplicadas a ímãs oxidados (FERREIRA et al., 2013).

A extração em fase gasosa é geralmente aplicável a todos os tipos de ímãs, a ligas oxidadas e não oxidadas e não há geração de águas residuais. A desvantagem deste método é devido ao consumo de grandes quantidades de gás cloro (FERREIRA et al., 2013).

**Figura 21** - Fluxograma simplificado das operações hidrometalúrgicas utilizadas para a reciclagem de TR de produtos EoL por SX



Fonte: Adaptado de (JHA et al., 2016).

No processamento hidrometalúrgico de produtos EoL, a lixiviação é realizada antes da extração para obtenção dos ETR e metais de transição em solução, a partir do produto descartado. Preferencialmente, esse passo normalmente emprega o uso de um agente lixiviante seletivo para que apenas os metais de valor sejam transferidos para a solução (JHA et al., 2016).

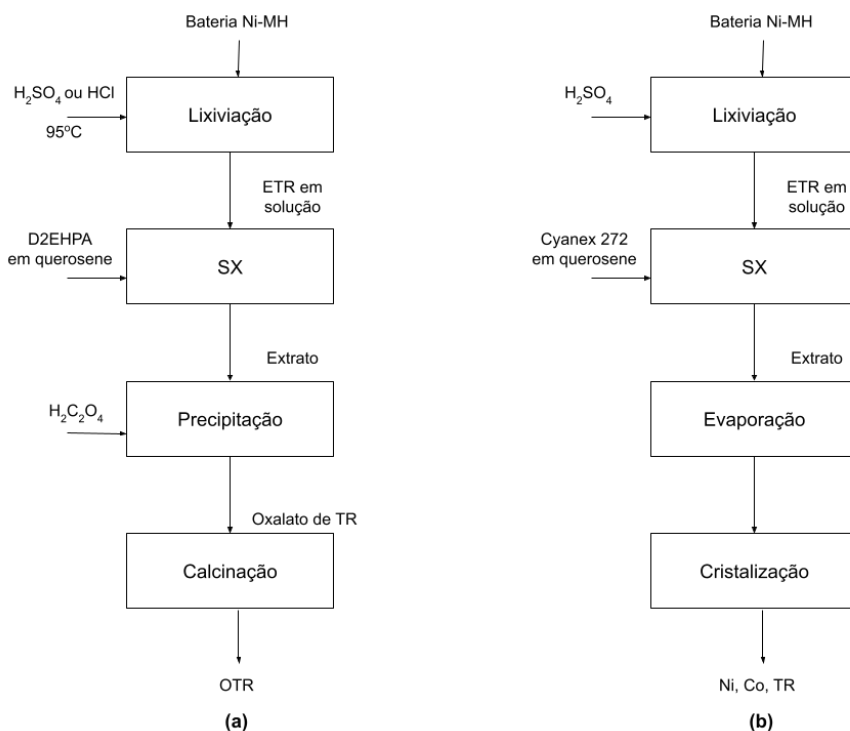
No caso dos ímãs NdFeB a técnica adotada pode ser a lixiviação total ou a lixiviação seletiva. A lixiviação seletiva normalmente é empregada para a extração

de Nd. Nesse caso, a sucata eletrônica normalmente é aquecida à altas temperaturas previamente. A lixiviação de ímãs NdFeB de HDs já foi feita de forma bem-sucedida usando  $H_2SO_4$  (JHA et al., 2016).

HCl já foi empregado como agente lixiviante seletivo para a lixiviação de ímãs NdFeB de motores elétricos, que contém cobre, aço e MTR. Nesse processo, cobre e aço não reagiram e os ETR foram transferidos para a solução ácida e posteriormente precipitados na forma de oxalatos com a adição de ácido oxálico à solução e submetidos a uma etapa de separação magnética (JHA et al., 2016).

La e Ce já foram separados a partir de baterias Ni-MH de uso doméstico. Essas baterias foram desmontadas e aquecidas em atmosfera inerte para separar as impurezas voláteis presentes. Em seguida, o material foi submetido à lixiviação com  $H_2SO_4$ , visando a recuperação de metais de interesse como Co, Ni e os ETR. A partir da solução ácida rica em metais os ETR foram precipitados na forma de sulfatos duplos de TR (JHA et al., 2016). Alternativamente, outros métodos de separação dos ETR a partir da solução lixiviada podem ser empregados, como a extração por solventes seguida da precipitação desses elementos, como apresentado por Zhang et. al (2009); e Kanamori et. al (2009) nos fluxogramas (a) e (b), respectivamente, da Figura 22.

**Figura 22** - Fluxogramas de separação de ETR de baterias Ni-MH usando SX propostos por (a) Zhang et. al (2009); (b) Kamamori et. al (2009)



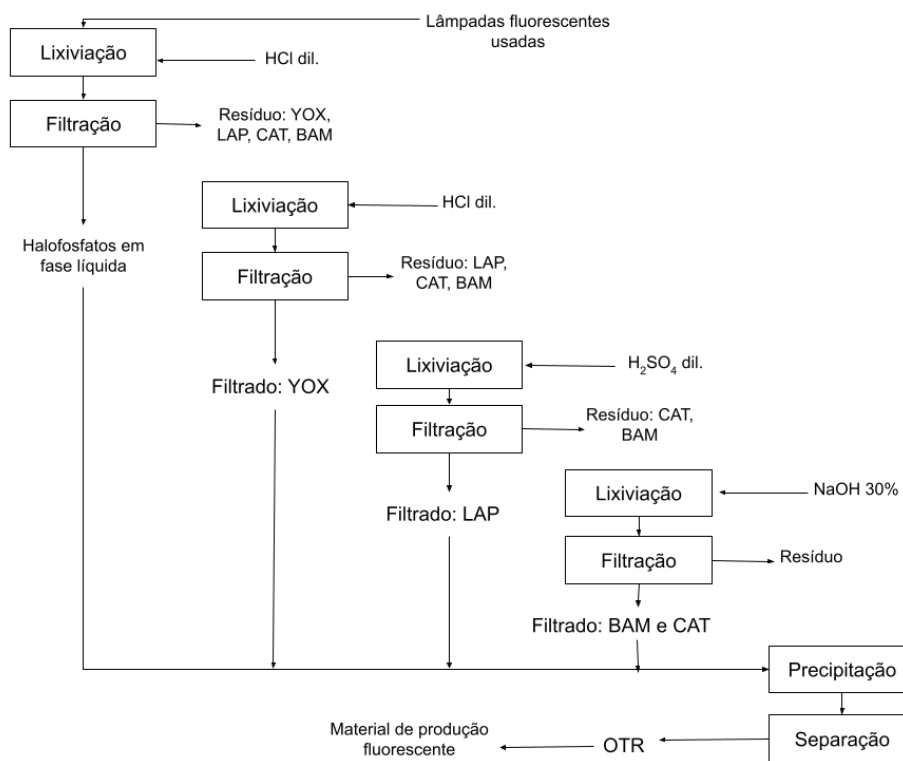
Fonte: Adaptado de (FERREIRA et al., 2013).

A recuperação de TR provenientes de lâmpadas fluorescentes usadas, cujo conteúdo de TR varia entre 10% e 20%, também foi realizada com operações hidrometalúrgicas após a realização de pré-tratamentos físicos e mecânicos para a remoção de vidros (88%), metais (5%), plásticos (4%) e pós de fósforos (3%). Os pós de fósforos são lixiviados utilizando, normalmente,  $H_2SO_4$  e HCl (FERREIRA et al., 2013).

Para que a obtenção de fósforos seja obtida de forma a serem aplicáveis à diversos tipos de lâmpadas fluorescentes, é necessária que a separação dos fósforos vermelhos (YOX -  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ), verdes (LAP -  $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ ; CBT -  $(Gd,Mg)B_5O_{12}:Ce^{3+},Tb^{3+}$  e CAT -  $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$ ), e azuis (BAM -  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ) seja performada de forma eficiente. O HCl diluído é eficiente na dissolução de fósforos vermelhos, enquanto os fósforos verdes requerem a utilização de um meio ácido forte por conta de sua resistência química maior. Tanto a ativação mecânica utilizando um moinho de bolas quanto a fusão alcalina são técnicas que podem ser empregadas com a finalidade facilitar a lixiviação desses materiais em meio ácido, seja pela destruição de sua estrutura cristalina ou pela sua

transformação em óxidos. Após sua lixiviação, os ETR podem ser recuperados por precipitação ou pela utilização de uma técnica de separação líquido-líquido, sendo a mais comum a SX. Tais métodos de separação e purificação requerem a realização de múltiplas etapas de extração para que se seja possível produzir TR individuais com alta pureza (INNOCENZI et al., 2018).

**Figura 23** - Fluxograma da lixiviação em múltiplas etapas de pós de fósforos para a obtenção de OTR, desenvolvido por OSRAM



Fonte: Adaptado de (JHA et al., 2016).

A classe de extratantes mais utilizada na SX, quando se trata de recuperação de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes, é a dos extratantes catiônicos, como o D2EHPA, HEHEHP, P299, Cyanex 272 e Cyanex 302. A escolha do extratante, entretanto, depende do meio aquoso obtido após a lixiviação (INNOCENZI et al., 2018).

Espera-se que a substituição, mesmo que parcial, da mineração, que tem um significativo impacto ambiental, por técnicas mais sustentáveis de reciclagem de LEE e resíduos industriais seja uma das grandes contribuintes para a redução da pegada ecológica de ETR consumidos ao redor do mundo. A reciclagem de tais elementos não só auxiliam na produção de novos recursos, mas como no manejo

dos produtos descartados ao fim do ciclo de vida e nos rejeitos radioativos provenientes da atividade mineradora (GANGULI et al., 2018).

A recuperação de terras raras a partir de fósforos de lâmpadas fluorescentes são uma alternativa para os materiais descartados de lâmpadas contaminados com mercúrio, que hoje é disposto em aterros ou temporariamente estocados. O mercúrio recuperado no processo de reciclagem dos fósforos pode ser reprocessado e utilizado na fabricação de novos produtos. Além disso, a reciclagem se mostra vantajosa por conta da menor complexidade do processo de separação dos ETR, se comparados às misturas complexas obtidas das fontes minerais (GANGULI et al., 2018).

O problema de balanço de TR também se beneficia da reciclagem dos materiais contendo TR: A redução da atividade mineradora dos ETR críticos pode levar à diminuição da superprodução de elementos cuja demanda é menor (BINNEMANS et al., 2015).

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A importância das TR vem aumentando no último século, uma vez que suas propriedades ópticas, eletromagnéticas e como componentes de liga está intimamente ligada e é imprescindível para o desenvolvimento de tecnologias que estão em voga no mundo da tecnologia do século XXI. Assim, este grupo de elementos, estão inseridos como uma matéria prima vital para um mercado de cerca de 75 trilhões de dólares e, portanto, tem espaço para diversos avanços tecnológicos, principalmente no âmbito da sustentabilidade (GANGULI et al., 2018).

A utilização de métodos hidrometalúrgicos tradicionais para a separação de ETR, tanto de fontes primárias quanto de produtos EoL. Este conjunto de técnicas vem sendo abordado em diversos estudos produzidos nos últimos 10 anos e é considerado uma tecnologia promissora para a obtenção desses recursos, uma vez que já se mostrou eficiente na recuperação de cerca de 99% do conteúdo de ETR de LEE (AMBAYE et al., 2020).

Com o aumento da produção científica e, portanto, da popularização da reciclagem de TR, surge também a necessidade de se desenvolver uma regulamentação acerca da reciclagem sustentável dos produtos contendo tais elementos para que seja possível atestar a qualidade e os precificação dos produtos

provenientes das fontes secundárias, bem como a implementação deste conjunto de técnicas em larga escala (AMBAYE et al., 2020).

Outro desafio atrelado à implementação da reciclagem de TR em larga escala de forma rentável e sustentável tem relação com a grande quantidade de resíduos gerados durante o processo, bem como o uso de uma grande quantidade de energia (AMBAYE et al., 2020).

Visando a resolução dos problemas citados, pesquisadores ao redor do mundo, em sua maioria chineses, vem focalizando seus esforços no desenvolvimento das tecnologias de separação de terras raras a serem utilizadas na indústria e que reduzam o consumo de produtos químicos e o descarte de água e demais resíduos. Diversas patentes internacionais já foram obtidas, feito que representa avanços notáveis tanto economicamente quanto socialmente (GANGULI et al., 2018).

## Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1994. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/133>>.

ABRAO, A. **Operações de troca iônica**. São Paulo, SP: IPEN, 2014. 201 p. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/26453>>.

ALIPRANDINI, P. **O uso da extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limonítico de níquel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; CASTRO, V. D.; PRASAD, S.; RTIMI, S. **Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives**. Environmental Science and Pollution Research. 2020, v. 27, pp. 36052–36074. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09630-2>>.

BINNEMANS, K.; JONES, P.T. **Rare Earths and the Balance Problem**. J. Sustain. Metall. 2015, v. 1, pp. 29-38. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40831-014-0005-1>>.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Uso e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília, 2013.

CENTRO DE ESTUDOS E DEBATES ESTRATÉGICOS. **Minerais Estratégicos e Terras-Raras**. Série Estudos Estratégicos, n. 3. Brasília, 2014.

CICILLINI, S.A. **Síntese e caracterização de compostos de Terras Raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. Tese (Doutorado em química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

CIMINELLI, V. S. T. **Hidrometalurgia** In: Tendências tecnológicas Brasil 2015; geociências e tecnologia mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p.157-174. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1288>>.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Terras Raras**. Sumário Mineral 2014. Brasília, 2013.

DE SOUZA FILHO, P.C; GALAÇO, A.R.B.S; SERRA, O.A. **TERRAS RARAS: TABELA PERIÓDICA, DESCOBRIMENTO, EXPLORAÇÃO NO BRASIL E APLICAÇÕES**. Química Nova. 2019, v. 42, n. 10, pp. 1208-1224. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>>.

DE SOUZA, M. S. **Geopolítica e aplicações tecnológicas dos elementos terras raras: do descobrimento às novas perspectivas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química). Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

DE SOUZA FILHO, P.C; SERRA, O.A. **TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS**. Química Nova. 2014, v. 37, n. 4, pp. 735-760. Disponível em: < <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>>

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. Terras raras: aplicações atuais e reciclagem. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. (Série Tecnologia Mineral, 91). Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1827>>

GANGULI, R.; COOK, D. R. **Rare earths: A review of the landscape**. MRS Energy & Sustainability. 2018, vol. 5, n.6. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>>.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.

HABASHI, F. **Extractive metallurgy of rare earths**. Canadian Metallurgical Quarterly. 2013, v. 52, n.3, pp. 224-233. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000081>>

HANH, S. **Os Papéis da Ciência dos Materiais e da Engenharia para uma Sociedade Sustentável**. Estudos Avançados. 1994, v. 8, n. 20, pp. 36-42. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-40141994000100010>>

HATCH, G.P. **Dynamics in the Global Market for Rare Eaths**. Elements. 2012, v. 8, n. 5, pp. 341-346. Disponível em: <<https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.341>>

HECK, N. C. Lixiviação. In: Metalurgia Extrativa dos Metais Não Ferrosos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

HUANG, XW.; LONG, ZQ.; WANG, LS.; FENG, ZY. **Technology development for rare earth cleaner hydrometallurgy in China**. Rare Metals. 2015, v. 34, n.4, pp. 215-222. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0473-x>>.

INNOCENZI, V.; IPPOLITO, N. M.; PIETRELLI, L.; CENTOFANTI, M.; PIGA, L.; VEGIÒ, F. **Application of solvent extraction to recover rare earths from fluorescent lamps**. Journal of Cleaner Production. 2018, v.172, pp. 2840-2852. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.129>>

JHA, M.K.; KUMARI, A.; PANDA, R.; KUMAR, J.R.; YOO, K.; LEE, J.K. **Review on hydrometallurgical recovery of rare earths metals**. Hidrometallurgy. 2016, v. 165, pp. 2-26. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>>.

KRONHOLM, B.; ANDERSON, C. G.; TAYLOR, P. R. **A Primer on Hydrometallurgical Rare Earth Separations**. JOM. 2013, v.65, n.10, pp. 1321-1326. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0718-9>>.

LI, D.; ZUO, Y.; MENG, S. **Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method**. Journal of Alloys and Compounds. 2004, v.374, pp. 431-433. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.055>>

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas**. Química Nova. 2005, v. 28, n. 1, pp. 111-117. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>>.

ROSENTAL, S. **Terras- raras**. In: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 817-840. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1087>>

ROTHER, E. T. **Revisão Sistemática X Revisão Narrativa**. Acta Paul Enferm. 2007, v.20, n.2. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-21002007000200001>>

SOUSA, A. S.; OLIVEIRA, G. S.; ALVES, L. H. **A PESQUISA BIBLIOGRÁFICA: PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS**. Cadernos da Fucamp. 2021, v.20, n.43, p.64-83.

SWAIN, N.; MISHRA, S. **A review on the recovery and separation of rare earth metals and transition metals from secondary resources**. Journal of Cleaner Production. 2019, v. 220, pp. 884-889. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.094>>.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. **Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling**. Materials Engineering. 2012, v.25, pp. 28-37. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>>.

VERA, Y. W. **Separação de terras-raras a partir da extração por solvente: revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. 57p. (Série Tecnologia Mineral, 94). Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1977>>

VIERA, E. V.; LINS, F. A. F. **Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1997. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/127>>