

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Sabrina Frantz Lütke

**LIXIVIAÇÃO CONVENCIONAL E LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR
ULTRASSOM DE ELEMENTOS TERRAS RARAS A PARTIR DE
FOSFOGESSO**

Santa Maria, RS
2023

Sabrina Frantz Lütke

**LIXIVIAÇÃO CONVENCIONAL E LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE ELEMENTOS TERRAS RARAS A PARTIR DE FOSFOGESSO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Ciências**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte

Santa Maria, RS
2023

Lütke, Sabrina
LIXIVIAÇÃO CONVENCIONAL E LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR
ULTRASSOM DE ELEMENTOS TERRAS RARAS A PARTIR DE
FOSFOGESSO / Sabrina Lütke.- 2023.
158 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Fábio Andrei Duarte
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2023

1. Caracterização nanomineralógica 2. Elementos terras
raras 3. Lixiviação ultrassônica 4. Recursos secundários
5. Valorização de resíduos I. Dotto, Guilherme Luiz II.
Duarte, Fábio Andrei III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, SABRINA LÜTKE, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Sabrina Frantz Lütke

**LIXIVIAÇÃO CONVENCIONAL E LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM
DE ELEMENTOS TERRAS RARAS A PARTIR DE FOSFOGESSO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Ciências**.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2023.

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Marcelo Barcellos da Rosa, Dr (UFSM)

Dison Stracke Pflingsten Franco, Dr (CUC)

Luiz Antonio de Almeida Pinto, Dr (FURG)

Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior, Dr (FURG)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força para agir perante às dificuldades e por me guiar pelo caminho certo.

Aos meus pais, Evani e Astor, pelo incondicional apoio durante todos esses anos. Por acreditarem nas minhas escolhas e incentivarem a busca pelos meus objetivos. Por terem me ensinado a ser uma pessoa de boa índole e que o esforço e o trabalho duro compensam. Vocês são minha inspiração, fonte de energia. Todas as minhas conquistas dedico à vocês, meus amores eternos.

À minha irmã Juliana, por seu meu maior exemplo de organização e determinação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, pelos importantes ensinamentos que tornaram possível a realização dessa Tese de Doutorado. Pela confiança e oportunidades de crescimento profissional. Por acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesma acreditava.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte, pelas correções e pela disponibilização da infraestrutura necessária pela realização de grande parte dessa tese.

À Paola Dalla Vecchia, Samuel R. Waechter e Letícia C. Brudi, pela ajuda essencial para realização da quantificação dos elementos terras raras. E principalmente à Letícia, pelo apoio, boas conversas e momentos de descontração durante o turbulento ano de 2022.

Aos meus queridos colegas e amigos da sala 5 do Departamento de Engenharia Química da UFSM, Lauren, Isabela, João, Michel e Maicon, por compartilhamento de bons momentos acompanhados de um café ou chimarrão, pelas conversas, risadas e companheirismo. Vocês tornaram todo esse trajeto mais leve.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos, pela convivência e troca de experiências.

Ao Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior e ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto, por terem sido minha porta de entrada para a vida acadêmica. Seus ensinamentos são os pilares da minha formação.

Aos membros da banca, pela disponibilidade em avaliar este trabalho.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Química da UFSM.

À UFSM, pela estrutura física fornecida e por propiciar ensino e pesquisa de qualidade.

À CNPq, pela bolsa de doutorado.

RESUMO

LIXIVIAÇÃO CONVENCIONAL E LIXIVIAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE ELEMENTOS TERRAS RARAS A PARTIR DE FOSFOGESSO

AUTORA: Sabrina Frantz Lütke
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto
COORIENTADOR: Fábio Andrei Duarte

Os elementos terras raras (REE, do inglês *rare earth elements*) formam um grupo de elementos com propriedades físicas e químicas muito semelhantes e compreende os 15 elementos da série dos lantanídeos (La–Lu), além do Y e do Sc. A criticidade desses elementos para diversos setores da tecnologia moderna e a dependência em relação à China tem incentivado a busca por fontes secundárias para obtenção dos mesmos. Nesse contexto, o fosfogesso, um resíduo gerado em grande quantidade na produção de ácido fosfórico, pode ser considerado uma alternativa promissora para a obtenção de REE. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de utilizar resíduo de fosfogesso para obtenção de REE através de lixiviação ácida convencional, bem como avaliar a intensificação do processo através de lixiviação assistida por ultrassom. Inicialmente, o resíduo de fosfogesso foi caracterizado quanto à composição química e nanomineralógica. Foi revelada a presença de diversos elementos tóxicos em partículas ultrafinas e nanominerais, demonstrando o potencial perigoso desse resíduo. Além disso, REE na concentração de cerca de 5000 mg kg⁻¹ foram encontrados, sugerindo o grande potencial do fosfogesso como fonte secundária desses elementos. A partir disso, a recuperação de REE foi estudada inicialmente por lixiviação ácida convencional. Foi possível atingir uma eficiência de lixiviação de 90% usando uma concentração de ácido sulfúrico de 2,9 mol L⁻¹, razão sólido/líquido de 1,7/20 g mL⁻¹ e temperatura de 55 °C. Nestas condições, o estudo cinético mostrou que o equilíbrio da lixiviação convencional foi atingido em cerca de 20 minutos. Em seguida, foi avaliada a lixiviação assistida por ultrassom usando um sistema de sonda ultrassônica. A otimização mostrou que foi possível atingir uma eficiência de lixiviação de 84% usando uma concentração de ácido sulfúrico de 0,6 mol L⁻¹, amplitude de 77% e pulso de 93,6%, mantendo fixa a razão sólido/líquido de 1,7/20 g mL⁻¹ e uma temperatura de cerca de 40 °C. Nessas mesmas condições, a eficiência de lixiviação em condição de silêncio foi de apenas 68%. O estudo cinético demonstrou que o equilíbrio da lixiviação assistida por ultrassom foi atingido em cerca de 20 minutos, enquanto que para a lixiviação em condição de silêncio, o equilíbrio não foi verificado dentro de 60 minutos. Esses resultados demonstraram que o ultrassom foi capaz de contribuir para a lixiviação de REE a partir de fosfogesso, levando a um aumento de cerca de 20% na eficiência de lixiviação, bem como à uma redução considerável no tempo necessário para atingir o equilíbrio. De acordo com os resultados de caracterização, os efeitos do ultrassom na lixiviação de REE deveram-se principalmente a uma grande redução no tamanho das partículas de fosfogesso. Em resumo, o ultrassom foi um método eficaz para a lixiviação de REE a partir de fosfogesso, permitindo a obtenção de uma eficiência de lixiviação comparável com aquela obtida na lixiviação convencional, porém com o uso de uma concentração de ácido sulfúrico cerca de 5 vezes inferior, representando, portanto, uma grande vantagem de ponto de vista ambiental.

Palavras-chave: Caracterização nanomineralógica. Cinética de lixiviação. Elementos terras raras. Lixiviação ultrassônica. Recursos secundários. Valorização de resíduos.

ABSTRACT

CONVENTIONAL LEACHING AND ULTRASOUND-ASSISTED LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

AUTHOR: Sabrina Frantz Lütke
ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto
CO-ADVISOR: Fábio Andrei Duarte

Rare earth elements (REE) are a group of elements with very similar physical and chemical properties. They include the 15 elements of the lanthanide series (La–Lu), Y, and Sc. The need for these elements in different sectors of modern technology and the dependence on China has encouraged the search for secondary resources to obtain them. In this context, phosphogypsum, a waste generated in large amounts in phosphoric acid production, can be considered a promising alternative for obtaining REE. Therefore, this work aimed to evaluate the possibility of using phosphogypsum waste to obtain REE through conventional acid leaching and the process intensification through ultrasound-assisted leaching. Initially, the phosphogypsum waste was characterized regarding the chemical and nanomineralogical composition. The presence of several toxic elements in ultrafine particles and nanominerals was revealed, demonstrating the dangerous potential of this waste. In addition, REE at a concentration of about 5000 mg kg⁻¹ was found, suggesting the high potential of phosphogypsum as a secondary source of these elements. From this, the recovery of REE was initially studied by conventional acid leaching. A leaching efficiency of 90% was achieved using a sulfuric acid concentration of 2.9 mol L⁻¹, solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹, and temperature of 55 °C. Under these conditions, the kinetic study showed that the equilibrium of the conventional leaching was reached in about 20 minutes. In sequence, the ultrasound-assisted leaching was investigated using an ultrasonic probe system. The optimization showed that a leaching efficiency of 84% was achieved using a sulfuric acid concentration of 0.6 mol L⁻¹, amplitude of 77%, and pulse of 93.6%, keeping set the solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹ and temperature of about 40 °C. Under these same conditions, the leaching efficiency at silent condition was only 68%. The kinetic study demonstrated that the equilibrium of the ultrasound-assisted leaching was reached in about 20 minutes, while for the leaching at silent condition, the equilibrium was not verified within 60 minutes. These results demonstrated that the ultrasound could contribute to the REE leaching from phosphogypsum, leading to an increase of about 20% in the leaching efficiency and a considerable reduction in the time required to reach the equilibrium. According to the characterization results, the ultrasound effects on the REE leaching were mainly due to a large reduction in the particle size of the phosphogypsum. In summary, ultrasound was an effective method for the REE leaching from phosphogypsum, allowing obtaining a leaching efficiency comparable to that obtained in the conventional leaching, but using a sulfuric acid concentration about 5 times lower, thus representing a great advantage from the environmental point of view.

Keywords: Nanomineralogical characterization. Leaching kinetics. Rare earth elements. Ultrasonic leaching. Secondary resources. Waste valorization.

LISTA DE FIGURAS

2 REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1 – Relação entre o número atômico e o raio iônico trivalente dos elementos da série dos lantanídeos.	26
Figura 2 – Utilização de REE para diferentes aplicações.....	32
Figura 3 – Produção global de REEO.	33
Figura 4 – Produção e demanda global por REEO.....	34
Figura 5 – Depósitos de fosfogesso ao redor do mundo.	37
Figura 6 – Fluxograma do processo dihidrato e distribuição de REE.	39
Figura 7 – Principais aplicações do fosfogesso.	43
Figura 8 – Localização da extinta ICC e localização dos depósitos de (a) pirita concentrada, óxido de ferro e fosfogesso, (b) fosfogesso e (c) óxido de ferro.	49
Figura 9 – Formação de cavitação acústica e de ondas de choque.....	56

3.1 ARTIGO 1: NANOMINERALS ASSEMBLAGES AND HAZARDOUS ELEMENTS ASSESSMENT IN PHOSPHOGYPSUM FROM AN ABANDONED PHOSPHATE FERTILIZER INDUSTRY

Fig. 1 – Location of the abandoned Catarinense Carbochemical Industry S/A in Imbituba and the location of the (a) phosphogypsum and (b) mixed concentrated pyrite, iron and phosphogypsum waste piles.	63
Fig. 2 – Irregular Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Mg, Ti, and Zr-bearing particles.	69
Fig. 3 – Typical monazite detected in the PG samples.....	69
Fig. 4 – Gypsum containing amorphous lanthanides particles and XRD pattern illustration. .	71

3.2 ARTIGO 2: LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

Fig. 1 – Pareto chart of standardized effects for the variables of the factorial experimental design.....	89
Fig. 2 – Pareto chart of standardized effects for the variables of the CCRD. (L): linear effects; (Q) quadratic effects; 1Lby2L: interaction between the linear effect of acid concentration and	

the linear effect of solid/liquid ratio; 1Lby3L: interaction between the linear effect of acid concentration and the linear effect of temperature; 2Lby3L: interaction between the linear effect of liquid/solid ratio and the linear effect of temperature.	91
Fig. 3 – Response surfaces for (a) acid concentration and solid/liquid ratio, (b) acid concentration and temperature, (c) solid/liquid ratio and temperature.....	93
Fig. 4 – Kinetic curves of the leaching of the sum of all REE and of each REE.	96
Fig. 5 – Plots of the shrinking core model: (a) surface chemical reaction and (b) diffusion through the boundary layer.....	98

3.3 ARTIGO 3: ULTRASOUND-ASSISTED LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

Fig. 1 – Experimental setup of the US-assisted leaching.	114
Fig. 2 – Pareto chart of standardized effects for the variables of the CCRD for the US-assisted leaching.....	119
Fig. 3 – Response surfaces for the variables (a) acid concentration and ultrasonic amplitude, (b) acid concentration and pulse, and (c) ultrasonic amplitude and pulse.....	121
Fig. 4 – Kinetic curves of the leaching of the sum of all REE and each REE in the optimized conditions using US-assisted leaching.	125
Fig. 5 – Kinetic curves of the leaching of the sum of all REE and each REE at silent condition.	126
Fig. 6 – Fitting with the shrinking core model of (a) chemical reaction and (b) diffusion through the solid product layer for the experimental data of the US-assisted leaching, and (c) chemical reaction and (d) diffusion through the solid product layer for the leaching at silent condition.	130
Fig. 7 – XRD diffractogram of original PG and PG obtained after the US-assisted leaching and leaching at silent condition.	131
Fig. 8 – SEM images of (a, b) original PG, (c, d) PG obtained after the US-assisted leaching, and (e, f) PG obtained after the leaching at silent condition.	132
Fig. S1 – Temperature profiles of the experiments of the CCRD.	142
Fig. S2 – The temperature profile of the validation experiment using the optimized condition.	145

LISTA DE TABELAS

2 REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 1 – Configuração eletrônica, estado de valência e raio iônico dos REE.	24
Tabela 2 – Abundância dos REE na crosta terrestre.	27
Tabela 3 – Nome e fórmula de alguns importantes minerais contendo REE.	28
Tabela 4 – Reservas mundiais de REE (principais países).	29
Tabela 5 – Principais aplicações dos REE.	31
Tabela 6 – Estudos de lixiviação de REE a partir de fosfogesso usando ácidos minerais.	51

3.1 ARTIGO 1: NANOMINERALS ASSEMBLAGES AND HAZARDOUS ELEMENTS ASSESSMENT IN PHOSPHOGYPSUM FROM AN ABANDONED PHOSPHATE FERTILIZER INDUSTRY

Table 1 – PG mineralogy composition by a combination of (a) XRD, (b) FE–SEM/EDS and (c) HR–TEM/STEM/EDS/SEAD/MBD/FFT techniques.	65
Table 2 – Chemical composition of the PG samples.	66

3.2 ARTIGO 2: LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

Table 1 – Variables and levels of the factorial experimental design for the leaching of REE.	84
Table 2 – Matrix of the factorial experimental design for the leaching of REE, in coded values (actual values), and the results of leaching efficiency.	85
Table 3 – Variables and levels of the CCRD for the leaching of REE.	85
Table 4 – Matrix of the CCRD for the leaching of REE, in coded values (actual values), and the results of leaching efficiency.	86
Table 5 – Analysis of variance (ANOVA) for the statistical model.	92
Table 6 – Kinetic parameters of the leaching of REE under the optimized conditions.	97
Table S1 – Operational conditions for the REE determination by ICP-OES.	103
Table S2 – REE concentration in the PG sample.	104

Table S3 – Leaching efficiencies of each REE extracted in the experiments of the factorial experimental design.....	105
Table S4 – Leaching efficiencies of each REE extracted in the experiments of the CCRD..	107

3.3 ARTIGO 3: ULTRASOUND-ASSISTED LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

Table 1 – Variables and levels of the CCRD for the US-assisted leaching.....	115
Table 2 – Matrix of the CCRD for the REE leaching, in coded values (actual values), and the results of leaching efficiency.....	115
Table 3 – Kinetic parameters of the leaching of the sum of REE and each REE in the optimized conditions using US-assisted leaching.	127
Table 4 – Kinetic parameters of the leaching of the sum of REE and each REE at silent condition.....	128
Table 5 – Comparison between the proposed process with other processes reported in the literature.....	135
Table S1 – The concentration of each REE in the PG sample.....	141
Table S2 – Leaching efficiencies of each REE extracted in the experiments of the CCRD..	143
Table S3 – Analysis of variance (ANOVA) for the statistical model.....	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância, do inglês <i>analysis of variance</i>
BSED	Detector de elétrons retroespalhados, do inglês <i>backscattered electron detector</i>
CCRD	Delineamento composto central rotacional, do inglês <i>central composite rotational design</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
DF	Graus de liberdade, do inglês <i>degrees of freedom</i>
EDS	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, do inglês <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
ETD	Detector Everhart-Thornley, do inglês <i>Everhart-Thornley detector</i>
FEG	Pistola de emissão de campo, do inglês <i>field emission gun</i>
FE-SEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, do inglês <i>field emission scanning electron microscopy</i>
FFT	Transformada rápida de Fourier, do inglês <i>fast Fourier transform</i>
FIB	Feixe de íons focalizados, do inglês <i>focused ion beam</i>
HEs	Elementos perigosos, do inglês <i>hazardous elements</i>
HREE	Elementos terras raras pesados, do inglês <i>heavy rare earth elements</i>
HR-TEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>
ICC	Indústria Carboquímica Catarinense
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração, do inglês <i>International Center for Diffraction Data</i>
ICP-AS	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LREE	Elementos terras raras leves, do inglês <i>light rare earth elements</i>
MBD	Difração de micro feixe, do inglês <i>micro-beam diffraction</i>

MREE	Elementos terras raras médios, do inglês <i>medium rare earth elements</i>
MS	Quadrados médios, do inglês <i>mean squares</i>
PDF	Arquivo de difração de pó, do inglês <i>powder diffraction file</i>
PG	Fosfogesso, do inglês <i>phosphogypsum</i>
REE	Elementos terras raras, do inglês <i>rare earth elements</i>
REEO	Óxidos de elementos terras raras, do inglês <i>rare earth elements oxides</i>
SAED	Difração de elétrons de área selecionada, do inglês <i>selected area electron diffraction</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês, <i>scanning electron microscopy</i>
SS	Soma dos quadrados, do inglês <i>sum of squares</i>
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura, do inglês <i>scanning transmission electron microscopy</i>
TENORM	Material Radioativo de Ocorrência Natural Tecnologicamente Aprimorado, do inglês <i>Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material</i>
TLD	Detector através das lentes, do inglês <i>through-the-lens detector</i>
UFP	Partículas ultrafinas, do inglês <i>ultrafine particles</i>
US	Ultrassom
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>
XRD	Difração de raios-X, do inglês <i>X-ray diffraction</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ARE	Erro médio relativo, do inglês <i>average relative error</i> [%]
Amp	Amplitude ultrassônica [%]
AC	Concentração do ácido, do inglês <i>acid concentration</i> [mol L ⁻¹]
C_e	Concentração no equilíbrio estimada [mg L ⁻¹]
C_t	Concentração na solução de lixiviação no tempo t [mg L ⁻¹]
$F_{calculated}$	Valor calculado de F do teste F de Fischer [-]
$F_{tabulated}$	Valor tabelado de F do teste F de Fischer [-]
k	Taxa cinética [min ⁻¹]
k_c	Constante de velocidade aparente para reação química na superfície [min ⁻¹]
k_d	Constante de velocidade aparente para difusão através da camada de produto [min ⁻¹]
LA	Ácido de lixiviação, do inglês <i>leaching acid</i> [-]
LE	Eficiência de lixiviação, do inglês <i>leaching efficiency</i> [%]
n	Número de pontos experimentais [-]
Pl	Pulso [%]
R^2	Coefficiente de determinação [-]
R^2_{adj}	Coefficiente de determinação ajustado [-]
S/L	Razão sólido/líquido [g mL ⁻¹]
t	Tempo [min]
T	Temperatura [°C]
X_i	Valor codificado das variáveis independentes [-]
X_j	Valor codificado das variáveis independentes [-]
α	Fração lixiviada no tempo t [-]
β_0	Coefficiente constante do modelo estatístico polinomial quadrático [-]
β_i	Coefficiente linear do modelo estatístico polinomial quadrático [-]
β_{ii}	Coefficiente quadrático do modelo estatístico polinomial quadrático [-]
β_{ij}	Coefficiente de interação do modelo estatístico polinomial quadrático [-]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos.....	19
1.2 ESTRUTURA DA TESE	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS	22
2.1.1 Química geral dos REE.....	23
2.1.2 Abundância, geoquímica e depósitos de REE	26
2.1.3 Aplicações dos REE.....	30
2.1.4 Produção global e demanda dos REE.....	32
2.1.5 Obtenção de REE	34
2.1.5.1 Recuperação a partir de resíduos eletrônicos	35
2.1.5.2 Recuperação a partir de resíduos industriais	36
2.2 FOSFOGESSO	36
2.2.1 Produção de ácido fosfórico a partir de rochas fosfáticas e distribuição dos REE no processo	37
2.2.2 Composição e toxicidade do fosfogesso.....	40
2.2.3 Usos do fosfogesso.....	42
2.2.4 Presença de REE no fosfogesso	45
2.2.5 Indústria Carboquímica Catarinense.....	47
2.3 RECUPERAÇÃO DE REE A PARTIR DE FOSFOGESSO	49
2.3.1 Extração por lixiviação usando ácidos minerais.....	50
2.3.2 Alternativas de extração por lixiviação	53
2.3.3 Extração por lixiviação assistida por ultrassom	55
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1 ARTIGO 1: NANOMINERALS ASSEMBLAGES AND HAZARDOUS ELEMENTS ASSESSMENT IN PHOSPHOGYPSUM FROM AN ABANDONED PHOSPHATE FERTILIZER INDUSTRY.....	61
Abstract	61
1. Introduction	62
2. Experimental section	64

3. Results and discussion	64
4. Conclusions	71
Declaration of competing interest	72
CRedit authorship contribution statement	72
References	72
Supplementary material	77
3.2 ARTIGO 2: LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM	79
Abstract	79
1. Introduction	80
2. Experimental	82
2.1. Raw materials and reagents	82
2.2. Determination of REE content in the PG waste	82
2.3. Leaching experiments.....	83
2.4. Leaching optimization	83
2.5. Leaching kinetics and mechanism	87
2.6. ICP-OES analysis	88
3. Results and discussion	88
3.1. REE concentration in the PG sample	88
3.2. Effect of the leaching conditions	89
3.3. Optimization of the leaching conditions.....	91
3.4. Leaching kinetics and mechanism.....	94
4. Conclusions	98
Author contribution statement	99
Declaration of competing interest	99
References	99
Supplementary material	103
3.3 ARTIGO 3: ULTRASOUND-ASSISTED LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM	109
Abstract	109
1. Introduction	110
2. Experimental	112
2.1 Reagents	112
2.2. Phosphogypsum.....	113

2.3. Ultrasound apparatus	113
2.4. Ultrasonic-assisted leaching experiments	114
2.5 Silent experiment	116
2.6. Kinetics investigation and leaching mechanism.....	116
2.7. Analytical procedure.....	117
2.8. Gypsum crystalline structure and morphology characterization	118
3. Results and discussion	118
3.1. Ultrasonic-assisted leaching	118
3.2. Comparison with conventional leaching	123
3.3. Leaching kinetics results	124
3.4. Leaching mechanism investigation	128
3.5. Changes in the phosphogypsum particles after the leaching	130
3.6. Comparison with other processes	133
4. Conclusions	136
Acknowledgments	136
References.....	137
Supplementary material	141
4 DISCUSSÃO GERAL	146
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	149
6 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS.....	151
REFERÊNCIAS	152

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), os elementos terras raras, REE (do inglês *rare earth elements*), são um grupo formado por elementos com propriedades físicas e químicas semelhantes, e compreende os 15 elementos da série dos lantanídeos (La–Lu), além do ítrio (Y) e do escândio (Sc) (IUPAC, 2005). Os REE são usados em larga escala em diferentes aplicações da tecnologia moderna, como baterias, supercondutores, óptica, lasers, catálise, ímãs, entre outros. As propriedades únicas dos REE os tornam, muitas vezes, a única opção para determinadas aplicações, sendo estes elementos, portanto, considerados cruciais (JOWITT et al., 2018). A demanda anual global por REE tem aumentado acentuadamente, e estima-se que alguns REE devem estar em escassez nos próximos anos (JOWITT et al., 2018; VONCKEN, 2016). Atualmente, a China é responsável por quase 60% da produção mundial de REE, levando os outros países à dependência (SILVA et al., 2021a).

Esse cenário tem instigado a busca por soluções alternativas para a obtenção de REE. Nesse contexto, a obtenção desses elementos a partir de fontes secundárias, como resíduos eletrônicos e resíduos industriais, vem sendo explorada como uma alternativa promissora aos processos de obtenção convencionais a partir dos recursos primários (BALARAM, 2019; REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013). Dentre os resíduos industriais, um potencial recurso secundário de REE é o fosfogesso (RYCHKOV et al., 2018; SILVA et al., 2021a). O fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é gerado na produção de ácido fosfórico a partir do tratamento químico de rochas fosfáticas por processo via úmida (SILVA et al., 2010). Nesse processo, para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, são geradas cinco toneladas de fosfogesso. A geração mundial de fosfogesso já passa de 300 milhões de toneladas por ano (CALDERÓN-MORALES et al., 2021; SILVA et al., 2021a). Normalmente, esse resíduo permanece armazenado em grandes depósitos e estima-se que existam hoje no mundo 75 depósitos de fosfogesso a céu aberto. Tais depósitos causam uma série de riscos ambientais, além de gerarem custos extremamente elevados para os responsáveis (SILVA et al., 2021a). Visando o reprocessamento do fosfogesso, seu uso como fonte de REE é uma alternativa promissora, visto que o teor médio desses elemento no fosfogesso é promissor (cerca de 0,4%) (RYCHKOV et al., 2018; SILVA et al., 2021a).

A recuperação de REE a partir do fosfogesso normalmente é realizada através de lixiviação ácida usando ácidos minerais, como ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. O ácido nítrico é relatado como o agente de lixiviação mais eficaz para a

recuperação de REE a partir do fosfogesso, levando a obtenção de maiores valores de eficiência de lixiviação quando comparado a outros ácidos minerais (PRESTON et al., 1996; WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). No entanto, o uso de ácido sulfúrico é preferível devido a razões econômicas, além de levar a uma menor dissolução do gesso e, conseqüentemente, a obtenção de um licor de lixiviação com menor teor de impurezas, o que facilita as etapas posteriores de recuperação de REE (CÁNOVAS et al., 2019; HAMMAS-NASRI et al., 2016; VALKOV et al., 2014).

Alguns estudos investigaram a lixiviação de REE a partir de fosfogesso usando ácidos minerais (CÁNOVAS et al., 2019; HAMMAS-NASRI et al., 2016; ISMAIL et al., 2015; LIANG et al., 2017; WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). No entanto, na maior parte dos estudos, as eficiências de lixiviação são relativamente baixas ou são utilizadas condições de lixiviação drásticas, sendo consumidas grandes quantidades de ácido e empregadas elevadas temperaturas e longos tempos de contato (LAMBERT et al., 2018). Portanto, ainda faltam estudos focados na maximização da eficiência de lixiviação e, paralelamente, no desenvolvimento de condições de lixiviação mais brandas e ambientalmente amigáveis.

Nesse contexto, uma possibilidade é o uso de operações alternativas que visem maximizar a recuperação dos REE em condições brandas de extração e, entre as tecnologias que contribuem para esse propósito, o ultrassom tem sido considerado promissor. O ultrassom baseia-se na propagação de ondas mecânicas, causando a formação de bolhas de cavitação que crescem até um tamanho crítico e implodem. Os efeitos causados pelo colapso implosivo das bolhas de cavitação, incluindo a formação de pontos quentes (do inglês *hot spots*), formação de espécies radicais, ondas de choque, *streaming* acústico e formação de microjatos, podem causar a alteração da superfície das partículas sólidas, permitindo um contato mais efetivo com o agente de lixiviação (CHEN; SHARMA; MUDHOO, 2011; DE CASTRO; CAPOTE, 2007; KENTISH; ASHOKKUMAR, 2011). Conseqüentemente, uma maior liberação das espécies de interesse pode ser esperada mesmo em condições de lixiviação mais brandas e tempos de contato mais curtos (DIEHL et al., 2018; RYCHKOV et al., 2018). A lixiviação assistida por ultrassom tem sido investigada para a obtenção de REE a partir de rochas carbonatíticas (DIEHL et al., 2018), recuperação de REE a partir de resíduos de ímãs permanentes (NI'AM et al., 2019), resíduos de lâmpadas fluorescentes (TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014), recuperação de neodímio a partir de resíduos de ímãs (BEHERA et al., 2019), entre outros. Para o caso da recuperação de REE a partir de fosfogesso, o uso do ultrassom ainda não foi suficientemente explorado pela literatura (RYCHKOV et al., 2018).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar as operações de lixiviação ácida convencional e lixiviação assistida por ultrassom para recuperação de elementos terras raras a partir de fosfogesso.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a amostra de fosfogesso quanto aos seus conjuntos nanomineralógicos e composição química;
- Avaliar a lixiviação ácida convencional de REE a partir de fosfogesso através de otimização estatística e análise cinética;
- Avaliar a lixiviação assistida por ultrassom de REE a partir de fosfogesso através de otimização estatística e análise cinética;
- Investigar os possíveis mecanismos de lixiviação de REE a partir de fosfogesso na lixiviação ácida convencional e na lixiviação assistida por ultrassom;
- Verificar os efeitos causados pelo ultrassom nas partículas de fosfogesso.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

A presente Tese de Doutorado está dividida em seis capítulos, com os resultados mostrados em formato de artigos publicados ou submetidos para publicação.

O capítulo 1 apresenta uma introdução do área de estudo, trazendo uma contextualização do foco de pesquisa do presente trabalho e fazendo uma breve abordagem acerca da potencialidade do fosfogesso como fonte secundária para obtenção de elementos terras raras e do uso do ultrassom para o aprimoramento da operação de lixiviação.

No capítulo 2 são apresentadas as principais referências bibliográficas utilizadas para os temas abordados na pesquisa. Inicialmente é apresentada uma revisão acerca dos elementos terras raras, abordando aspectos químicos, abundância, geoquímica e principais depósitos, aplicações, questões relativas à produção e demanda, obtenção, além de estratégias para obtenção desses elementos a partir de fontes alternativas. Em seguida é abordado acerca do fosfogesso. É discorrido sobre questões relativas à geração desse resíduo, composição e toxicidades, usos e presença de elementos terras raras. Por final, é apresentada uma revisão acerca da possibilidade de recuperação de elementos terras raras a partir do fosfogesso. É relatada a lixiviação ácida convencional, além de estratégias alternativas trazidas pela literatura. Além disso, é realizada uma breve introdução teórica sobre o ultrassom e seus efeitos, além de uma discussão sobre sua potencialidade na lixiviação de elementos terras raras, trazendo diferentes trabalhos da literatura sobre a obtenção desses elementos a partir de diferentes fontes.

No capítulo 3, os resultados são apresentados no formato de artigos publicados ou submetidos para publicação, cada um contendo sua respectiva metodologia. Os trabalhos desenvolvidos no tema da presente Tese de Doutorado são mostrados na forma de três artigos científicos, sendo que cada um se encontra de acordo com a formatação da revista na qual foi publicado ou para a qual foi submetido. O artigo 1, intitulado “Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry”, foi publicado na revista *Chemosphere*, a qual possui fator de impacto 8,943 e é classificada com Qualis A1 na área de Química. Esse artigo relata uma investigação acerca das correlações entre a composição química e conjuntos nanomineralógicos de um resíduo de fosfogesso oriundo da extinta Indústria Carboquímica Catarinense (Imbituba, SC). Nesse artigo, foi realizado um estudo físico-químico multifacetado, incluindo DRX e métodos de feixe de elétrons (FE-SEM/EDS e HR-TEM/STEM/EDS/SEAD/MBD/FFT). Além disso, uma discussão sobre o perigo potencial desse resíduo e alternativas para o gerenciamento do

mesmo foi realizada. O artigo 2, intitulado “Leaching of rare earth elements from phosphogypsum”, também foi publicado na revista *Chemosphere*. No artigo em questão, a lixiviação ácida convencional de elementos terras raras a partir de fosfogesso foi investigada. Uma otimização em relação à diferentes variáveis (ácido de lixiviação, concentração de ácido, razão sólido/líquido e temperatura) foi realizada. Além disso, a cinética e o mecanismo de lixiviação foram avaliados. O artigo 3 é intitulado “Ultrasound-assisted leaching of rare earth elements from phosphogypsum” e foi submetido à revista *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, a qual possui um fator de impacto de 4,264 e é classificada com Qualis A1 na área de Química. Nesse artigo foi investigado o uso do ultrassom para promover a lixiviação de elementos terras raras a partir de fosfogesso em condições mais brandas. Nesse artigo, a lixiviação assistida por ultrassom foi inicialmente otimizada em relação à variáveis potencialmente significativas. Em seguida, o cinética e o mecanismo de lixiviação foram investigadas. Em cada etapa, uma comparação com a lixiviação em condição de silêncio (sem o uso de ultrassom, mas com o uso de agitação mecânica) foi realizada nas condições ótimas para atestar a importância do ultrassom na operação de lixiviação. Por final, os possíveis efeitos do ultrassom nas partículas de fosfogesso causados durante a lixiviação foram avaliados através de técnicas de caracterização adequadas.

No capítulo 4 é feita uma breve discussão geral acerca dos três artigos apresentados no capítulo anterior, de forma a correlacionar os resultados encontrados em cada artigo.

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões da pesquisa realizada como um todo.

O capítulo 6 contém sugestões relevantes para o desenvolvimento de trabalhos futuros na área, as quais foram elencadas a partir da análise final desse trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os REE são um grupo de 17 elementos metálicos que inclui os 15 elementos da série dos lantanídeos (La–Lu), além do ítrio (Y) e escândio (Sc) (IUPAC, 2005). O ítrio é incluído no grupo dos REE visto que apresenta propriedades similares com os elementos da série dos lantanídeos, além de que tende a ocorrer nos mesmos depósitos minerais (BALARAM, 2019). O escândio também é considerado um REE, mas principalmente porque foi descoberto juntamente com vários outros elementos da série dos lantanídeos. No entanto, o escândio tem um comportamento químico ligeiramente diferente dos demais REE, além de não ocorrer nos minerais de REE (VONCKEN, 2016).

O uso da expressão “terras raras” deve-se a um equívoco histórico. Ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos eram encontrados na forma de óxidos, ou “terras” na nomenclatura arcaica, apenas em alguns minerais de regiões próximas a *Ytterby*, na Suécia (ABRÃO, 1994; DE SOUSA-FILHO; SERRA, 2014). Atualmente, sabe-se que estes elementos não são raros, apresentando uma abundância relativamente alta na crosta terrestre, e encontram-se amplamente dispersos em uma grande variedade de formas, principalmente como minerais acessórios em granitos, pegmatitos, gnaisses e rochas ígneas metamórficas relacionadas (CHARALAMPIDES et al., 2015).

Os REE podem ser categorizados em dois grupos com base na configuração eletrônica dos elementos, sendo estes os elementos terras raras leves, LREE (do inglês *light rare earth elements*), e os elementos terras raras pesados, HREE (do inglês *heavy rare earth elements*). Os HREE diferem dos LREE por possuírem elétrons emparelhados (BALARAM, 2019). Os LREE compreendem os elementos lantânio, com número atômico 57, até gadolínio, com número atômico 64. Os LREE são usualmente referidos como subgrupo do cério. Já os HREE englobam os oito elementos remanescentes, térbio, com número atômico 65, até lutécio, com número atômico 71. O grupo dos HREE engloba também o ítrio, com número atômico 39, sendo portanto também conhecidos como subgrupo do ítrio. O ítrio é incluído no grupo dos HREE devido às propriedades químicas e raio iônico similares. Já o escândio não está incluído no grupo LREE nem no grupo HREE visto que o mesmo apresenta propriedades consideravelmente diferentes. Frequentemente, também é identificado um terceiro grupo, os elementos terras raras médios, MREE (do inglês *medium rare earth elements*). Este grupo

engloba os elementos samário até disprósio (BALARAM, 2019; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

2.1.1 Química geral dos REE

Os REE apresentam grande similaridade de propriedades, o que torna difícil a separação dos mesmos. As semelhanças nas propriedades dos elementos da série dos lantanídeos incluem, dentre outras (VONCKEN, 2016):

- Em compostos cristalinos, os elementos da série dos lantanídeos geralmente apresentam estado de oxidação 3+, embora alguns também podem ter um estado de oxidação 2+ ou 4+;
- Os números de coordenação dos seus compostos são geralmente maiores que 6;
- Se ligam preferencialmente com os elementos eletronegativos fortes, como oxigênio ou flúor;
- Os metais de REE são cinzentos ou prateados e possuem alto brilho;
- Os metais de REE possuem alta condutividade elétrica;
- Existem diferenças muito pequenas na solubilidade e na formação de complexos entre os elementos da série dos lantanídeos;
- Os REE ocorrem naturalmente juntos nos minerais.

Essa similaridade nas propriedades dos elementos da série dos lantanídeos é determinada por suas configurações eletrônicas, que pode ser observada na Tabela 1. Nos átomos dos elementos da série dos lantanídeos, a configuração dos elétrons da camada mais externa é a mesma para todos os elementos, enquanto os orbitais 4f são preenchidos progressivamente. A triagem dos orbitais 4f leva a propriedades muito semelhantes dos elementos da série dos lantanídeos (BALARAM, 2019). Há dois tipos de configuração eletrônica na série dos lantanídeos, as quais são $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$. As configurações eletrônicas do lantânio, cério e gadolínio pertencem ao tipo $[\text{Xe}]4f^{(n-1)}5d^16s^2$, do lutécio é do tipo $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$, e dos demais elementos da série dos lantanídeos é do tipo $[\text{Xe}]4f^n6s^2$. Apesar de que os átomos de escândio e ítrio não possuem elétrons 4f, os elétrons em seus orbitais mais externos tem a configuração $(n-1)d^1ns^2$ (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

Tabela 1 – Configuração eletrônica, estado de valência e raio iônico dos REE.

Elemento	Número Atômico	Configuração Eletrônica	Estado de Valência	Raio iônico trivalente (Å)
Escândio	21	[Ar]3d ¹ 4s ²	3+	0,680
Ítrio	39	[Kr]4d ¹ 5s ²	3+	0,880
Lantânio	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	3+	1,061
Cério	58	[Xe]4f ² 6s ²	3+, 4+	1,034
Praseodímio	59	[Xe]4f ³ 6s ²	3+, 4+	1,013
Neodímio	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3+	0,995
Promécio	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	3+	0,979
Samário	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	2+, 3+	0,964
Európio	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	2+, 3+	0,950
Gadolínio	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3+	0,938
Térbio	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	3+, 4+	0,923
Disprósio	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	3+	0,908
Hólmio	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	3+	0,894
Érbio	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	3+	0,881
Túlio	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	3+	0,869
Itérbio	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	2+, 3+	0,859
Lutécio	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3+	0,848

Fonte: Adaptad de Zhang, Zhao e Schreiner (2016).

O estado de oxidação trivalente é o mais estável para a grande maioria dos REE, como mostra a Tabela 1. Os REE podem facilmente perder um elétron 4f e dois elétrons 6s, ou seus elétrons em (n-1)d¹ns², formando íons trivalentes (VONCKEN, 2016; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). Escândio, ítrio e lantânio formam somente íons trivalentes, pois a retirada de três elétrons leva à configuração de gás nobre. Da mesma forma, gadolínio e lutécio formam apenas cátions trivalentes, pois eles possuem os estados estáveis 4f⁷ e 4f¹⁴ (ABRÃO, 1994). Em alguns casos, a diferença de energia entre os elétrons 4f e os elétrons 5d é tão pequena que um elétron 4f pode ser promovido para um orbital 5d e, como consequência, íons tetravalentes são formados. Esse é o caso dos REE cério, praseodímio e

térbio. Ainda, um elétron 5d pode ser transferido para um orbital 4f, resultando na formação de íons divalentes. Os REE samário, európio e itérbio podem formar íons divalentes (VONCKEN, 2016). No entanto, os íons tetravalentes e divalentes são sempre menos estáveis que os trivalentes (ABRÃO, 1994).

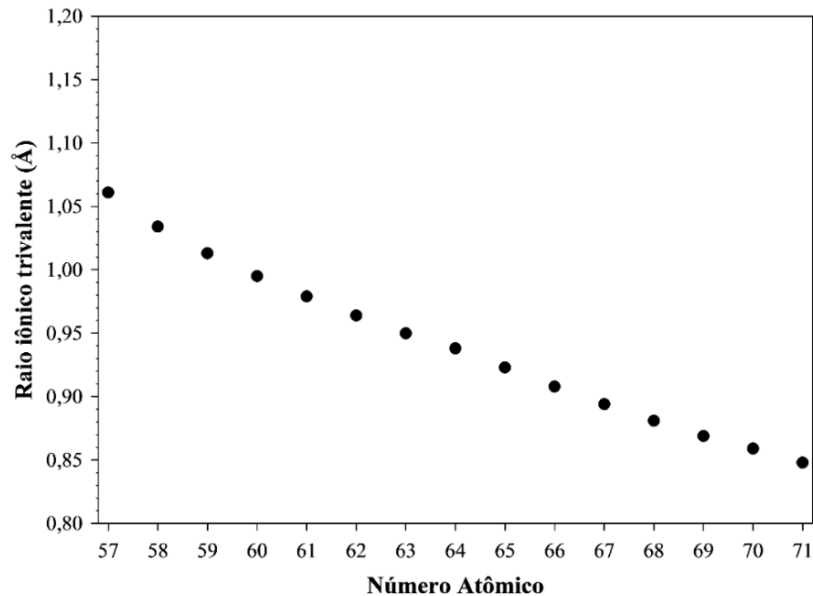
Em meio aquoso, os REE normalmente ocorrem no estado trivalente. O único REE estável em solução no estado tetravalente é o cério (Ce^{4+}). Os demais REE que podem ser encontrados no estado tetravalente não são estáveis em solução (ABRÃO, 1994; MARTINS; ISOLANI, 2005). Em relação ao estado divalente, apenas o Eu^{2+} tem estabilidade suficiente em solução aquosa. Samário e itérbio, tem baixa estabilidade em solução devido a oxidação de Sm^{2+} e Yb^{2+} para Sm^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente (PEREIRA et al., 2019).

As propriedades químicas dos metais são determinadas pelos elétrons de valência. Os REE diferem de outros metais, uma vez que seus elétrons de valência não estão localizados na camada mais externa do átomo. Em vez disso, os elétrons de valência dos REE estão posicionados na subcamada 4f que é protegida por duas subcamadas maiores completas ($5s^2$ e $5p^6$). Esta configuração atômica que suporta camadas de elétrons mais externas estáveis resulta nas propriedades químicas muito semelhantes dos REE (REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013).

Os raios atômicos e iônicos dos elementos da série dos lantanídeos diminuem progressivamente à medida que os números atômicos aumentam na série (REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013). O raio iônico dos elementos da série dos lantanídeos decrescem com o aumento do número atômico, do La^{3+} (1,061 Å) para Lu^{3+} (0,848 Å) (Tabela 1). Esse fenômeno é conhecido como contração lantanídica, e pode ser visualizado na Figura 1. A ocorrência da contração lantanídica deve-se à blindagem imperfeita dos elétrons 4f à carga nuclear. Dessa forma, com o aumento do número atômico e do número de elétrons 4f, o aumento da repulsão intereletrônica é, nesses casos, extensamente superado pelo aumento da carga nuclear. Consequentemente, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons 4f é consideravelmente elevada, resultando em uma maior atração sobre os elétrons 5s, 5p (e 6s, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos (ABRÃO, 1994; DE SOUSA-FILHO; SERRA, 2014; VONCKEN, 2016). Como a energia de ligação de um elétron ao seu núcleo é proporcional à sua massa, de modo que os elétrons dos lantanídeos são ligados mais fortemente, o tamanho iônico destes é reduzido mais fortemente do que seria esperado com o aumento da carga nuclear e penetração orbital (VONCKEN, 2016). Como consequência, a diferença no raio iônico dos REE adjacentes é muito pequena. A contração lantanídica controla muitas das características observadas para a

química dos REE (DE SOUSA-FILHO; SERRA, 2014; REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013).

Figura 1 – Relação entre o número atômico e o raio iônico trivalente dos elementos da série dos lantanídeos.



Fonte: Adaptado de Voncken (2016).

2.1.2 Abundância, geoquímica e depósitos de REE

A abundância de REE na crosta terrestre é apresentada na Tabela 2. Pode ser observado que os REE com números atômicos mais baixos (LREE) ocorreram em maior abundância do que os REE com números atômicos mais altos (HREE) (REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013). Além disso, pode ser observado também que, como já mencionado no subcapítulo 2.1.1, os REE não são de fato raros. O REE mais abundante é o cério, o qual apresenta uma abundância na crosta terrestre de $60 \mu\text{g g}^{-1}$ (sendo o 27º elemento na crosta terrestre em abundância). O cério tem uma abundância maior do que, por exemplo, o chumbo (o 37º elemento, com uma abundância na crosta terrestre de $10 \mu\text{g g}^{-1}$). E um dos REE menos abundantes é lutécio, o qual tem uma abundância na crosta terrestre de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo esta cerca de 200 vezes maior que a do ouro ($0,0031 \mu\text{g g}^{-1}$), por exemplo (VONCKEN, 2016).

Tabela 2 – Abundância dos REE na crosta terrestre.

Elemento	Abundância ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Escândio	16,0
Ítrio	24,0
Lantânio	30,0
Cério	60,0
Praseodímio	6,7
Neodímio	27,0
Promécio	10^{-18}
Samário	5,3
Európio	1,3
Gadolínio	4,0
Térbio	0,7
Disprósio	3,8
Hólmio	0,8
Érbio	2,1
Túlio	0,3
Itérbio	2,0
Lutécio	0,4

Fonte: Adaptado de Wedepohl (1995).

Na natureza, os REE não ocorrem como metais elementares nativos individuais. Em vez disso, ocorrem sempre junto com outros REE em minerais acessórios. Devido a seus elevados raios iônicos, os REE não se encaixam na maioria das estruturas minerais, mas costumam substituir outros elementos dentro da matriz de certos minerais hospedeiros. Como são elementos litófilos, ocorrem junto com o oxigênio geralmente em combinações de óxidos (REE_2O_3), carbonatos ($\text{REE}(\text{CO}_3)_3$) e fosfatos (REEPO_4) (BALARAM, 2019; REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013; WENG et al., 2015; ZEPF, 2013). O ítrio possui raio iônico comparável ao dos HREE e, portanto, concentra-se durante os processos geoquímicos com este grupo. Já o escândio possui raio iônico muito menor do que os demais REE e, portanto,

não ocorre em minerais de REE (VONCKEN, 2016). Existem mais de 250 minerais contendo REE como constituinte de sua estrutura cristalina. A Tabela 3 apresenta alguns destes.

Tabela 3 – Nome e fórmula de alguns importantes minerais contendo REE.

Mineral	Fórmula
Alanita	$(Y, Ln, Ca)_2(Al, Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$
Apatita	$(Ca, Ln)_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
Bastnaesita	$(Ce, Ln, Nd, Y)(CO_3)F$
Eudialita	$Na_4(Ca, Ln)_2(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Y)ZrSi_8O_{22}(OH, Cl)_2$
Fergusonita	$(Ln, Y)NbO_4$
Gittinsite	$CaZrSi_2O_7$
Ilmoriite	$Y_2(SiO_4)(CO_3)$
Kainosite	$Ca_2(Y, Ln)_2Si_4O_{12}(CO_3).H_2O$
Loparita	$(Ln, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$
Monazita	$(Ce, La, Nd, Pr)PO_4$
Mosandrita	$(Na, Ca)_3Ca_3Ln(Ti, Nb, Zr)(Si_2O_7)_2(O, OH, F)_4$
Parisita	$Ca(Ln)_2(CO_3)_3F_2$
Pirocloro	$(Ca, Na, Ln)_2Nb_2O_6(OH, F)$
Rinkita	$(Ca, Ln)_4Na(Na, Ca)_2Ti(Si_2O_7)_2(O, F)_2$
Steenstrupin	$Na_{14}Ln_6Mn_2Fe_2(Zr, Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)7.3H_2O$
Sinquisita	$Ca(Ln)(CO_3)_2F$
Xenotima	YPO_4
Zirconita	$(Zr, Ln)SiO_4$

Fonte: Adaptado de Balaram (2019).

Apesar da grande variedade de minerais contendo REE, apenas três deles representam a principal ocorrência e são as principais fontes desses elementos: bastnaesita, xenotima e monazita (REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013). A bastnaesita $((Ce, Ln, Nd, Y)(CO_3)F)$, o mais abundante entre os três minerais, é um fluorocarbonato que contém principalmente os LREE cério, lantânio, neodímio e praseodímio. Dos HREE, apenas ítrio é regularmente encontrado na bastnaesita. A monazita $((Ce, La, Nd, Pr)PO_4)$ e a xenotima (YPO_4) são

minerais de fosfato e podem ocorrer juntas. Na monazita geralmente predominam os LREE lantânio, cério, neodímio, praseodímio e samário, mas esse mineral também pode conter HREE. O predomínio de LREE se deve à menor temperatura e pressão de cristalização desse mineral. No entanto, a monazita normalmente contém mais HREE do que a bastnaesita. Já a xenotima cristaliza sob temperaturas e pressões mais altas do que a monazita. Portanto, sua estrutura cristalina acomoda mais prontamente uma maior proporção de HREE. Os REE que mais frequentemente ocorrem na xenotima são disprósio, itérbio, érbio e gadolínio, e os que ocorrem em menor quantidade são térbio, hólmio, túlio e lutécio (REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013; VONCKEN, 2016).

As reservas mundiais de REE totalizam mais de 130 milhões de toneladas (calculado em termos de REEO). Dentre os países que detém as maiores reservas estão China, Brasil, Vietnã, Rússia, Índia e Austrália, como pode ser observado na Tabela 4. A China detém um terço das reservas mundiais de REE. O Brasil e o Vietnã são os segundos maiores detentor das reservas destes elementos, ambos com 16,67% (BALARAM, 2019).

Tabela 4 – Reservas mundiais de REE (principais países).

País	Reservas em toneladas (em termos de REEO)	%
Austrália	3400000	2,56
Brasil	22000000	16,67
Canadá	830000	0,63
China	44000000	33,33
EUA	1400000	1,06
Groenlândia	1500000	1,14
Índia	6900000	5,23
Malásia	30000	0,02
Malawi	140000	0,11
Rússia	18000000	13,64
África do Sul	860000	0,65
Vietnã	22000000	16,67

Fonte: Adaptado de Balaram (2019).

2.1.3 Aplicações dos REE

Os REE são usados em larga escala em diferentes aplicações da tecnologia moderna. O preenchimento sequencial dos orbitais f dá aos REE propriedades eletrônicas, ópticas, luminescentes e magnéticas únicas. Muitas vezes, essas propriedades tornam os REE única opção para determinadas aplicações, sendo esses, portanto, considerados elementos cruciais. Ao longo das últimas décadas, essas propriedades únicas dos REE tem sido utilizadas em uma ampla gama de aplicações em catálise, eletrônica, polimento, metalurgia e ligas, cerâmica e vidros, entre outras. Os REE atualmente são encontrados em uma infinidade de produtos de consumo, como computadores, telefones celulares e televisores. São usados também em conversores catalíticos automotivos, refino de petróleo, equipamentos de laser, imãs, baterias, supercondutores, células de combustível, diodos emissores de luz, imagem de ressonância magnética, entre outras aplicações (ATWOOD, 2012; JOWITT et al., 2018). A Tabela 5 apresenta uma relação das aplicações de cada um dos REE e a Figura 2 mostra a utilização em percentual para diferentes aplicações.

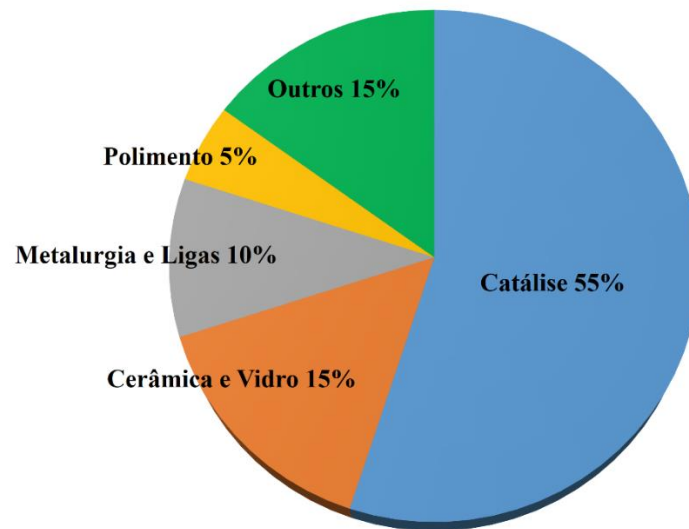
Nos últimos anos, o uso de REE tem apresentado foco em questões relevantes para o clima. Tem aumentado a demanda por aparelhos com eficiência energética (tecnologia verde), que englobam sistemas que usam menos energia, como lâmpadas economizadoras de energia, LEDs e também carros híbridos com e-Motors que reduzem o uso de gasolina. Ligas especiais permitem que veículos tenham peso reduzido e isso, portanto, contribui para um menor consumo de combustível. Vidros com proteção UV podem contribuir para a redução do uso de energia em edifícios. O uso em geradores de turbina eólica contribuem para a redução de emissões de gases de efeito estufa e o uso em conversores catalíticos de automóveis ajuda a limpar a emissão de gases de escape. Portanto, os REE são de importância crítica para alcançar um suprimento de energia global livre de carbono e sustentável (ATWOOD, 2012; ZEPF, 2013). Além disso, o sucesso da 4ª revolução industrial depende, em parte, do acesso aos REE, a base do mundo digital (MWEWA et al., 2022) .

Tabela 5 – Principais aplicações dos REE.

Elemento	Aplicação
Escândio	Ligas metálicas para a indústria aeroespacial
Ítrio	Cerâmica, ligas metálicas, lasers, eficiência de combustível, comunicação por microondas para indústrias de satélites, televisores, computadores monitores, sensores de temperatura
Lantânio	Baterias, catalisadores para refino de petróleo, baterias de carros elétricos, câmeras digitais de alta tecnologia, câmeras de vídeo, baterias de laptop, filmes de raio-X, lasers
Cério	Catalisadores, polimento, ligas metálicas, polidores de lentes (para vidro, placas frontais de televisão, espelhos, vidro óptico, microprocessadores de silício e unidade de disco)
Praseodímio	Melhoria da resistência à corrosão de ímãs, pigmento, holofotes, lentes de sinal de aeroporto, filtros fotográficos
Neodímio	Ímãs de alta potência para laptops, lasers, catalisadores de fraturamento hidráulico
Promécio	Fonte de radiação beta, catalisadores de fraturamento hidráulico
Samário	Ímãs de alta temperatura, hastes de controle de reator
Európio	Visores de cristal líquido, iluminação fluorescente, aditivos para vidro
Gadolínio	Agente de contraste para ressonância magnética, aditivos para vidro
Térbio	Fósforos para iluminação e display
Disprósio	Ímãs de alta potência, lasers
Hólmio	Imãs de alta potência
Érbio	Lasers, corante de vidro
Túlio	Imãs de alta potência
Itérbio	Tecnologia de fibra óptica, painéis solares, ligas (aço inoxidável), lasers, fonte de radiação para unidades portáteis de raios-X
Lutécio	Fósforos de raios-X

Fonte: Adaptado de Reisman, Weber e Northeim (2013).

Figura 2 – Utilização de REE para diferentes aplicações.



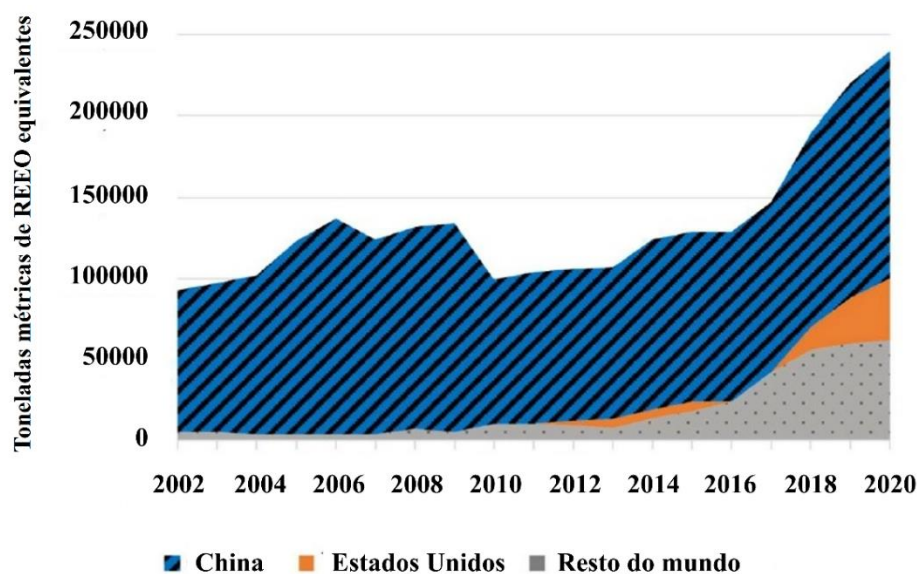
Fonte: Adaptado de Balaram (2019).

2.1.4 Produção global e demanda dos REE

Dos anos 1960 até os anos 1980, os Estados Unidos foi o líder mundial na produção de REEO, sendo *Mountain Pass*, na Califórnia, o principal depósito. Por volta de 1985, a China começou a aumentar a produção de REE (BALARAM, 2019; REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013). Entre os anos de 1978–1989, a China aumentou a produção de REE em uma média de 40% ao ano. Enquanto nos EUA as regulamentações ambientais eram muito rígidas e os custos trabalhistas eram relativamente altos, as empresas chinesas lucraram com uma combinação de baixos custos trabalhistas e regulamentações ambientais frouxas. Na década de 1990, a exportação de REE pela China cresceu, causando uma significativa queda mundial nos preços (VONCKEN, 2016). No fim de década de 1990, o país passou a produzir produtos de maior valor, como ímãs, fósforos e compostos de polimento. Desde aproximadamente o ano de 2000, passou a produzir também produtos acabados, como motores elétricos, computadores, baterias, LCDs, telefones celulares e dispositivos portáteis de música (VONCKEN, 2016). No ano de 2002, as operações de mineração ativas no depósito de *Mountain Pass* foram interrompidos, principalmente devido à concorrência da China, bem como em resposta a questões ambientais na área circundante (REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013; VONCKEN, 2016). Como resultado, a China se tornou o principal produtor mundial de REE (BALARAM, 2019; REISMAN; WEBER; NORTHEIM, 2013; VONCKEN, 2016). Nos anos de 2010 e 2011, a China impôs restrições de exportação

sobre os REEO, reduzindo significativamente a oferta e aumentando o preço mundial. Devido aos efeitos adversos causados por essas restrições, os demais países, principalmente os EUA, começaram a diversificar sua oferta de REEO por meio do desenvolvimento de novas minas domésticas de REE e da realização de projetos para fontes alternativas de REEO. Dessa forma, a dominância da China na produção de REE começou a decair. Atualmente, a China é responsável por quase 60% da produção global de REEO (LEE; DACASS, 2022). A Figura 3 mostra o histórico de produção global de REEO no período de 2002 à 2020.

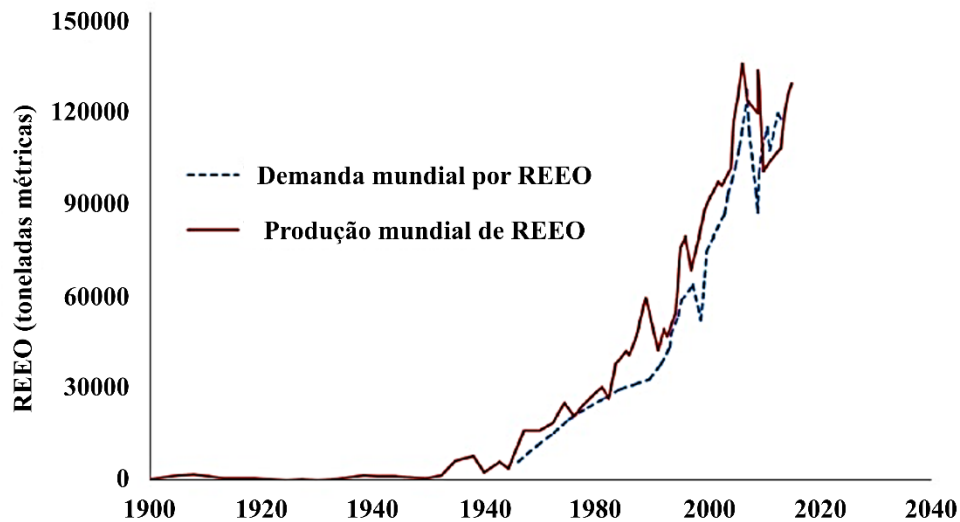
Figura 3 – Produção global de REEO.



Fonte: Adaptado de Lee e Dacass (2022).

A Figura 4 mostra as tendências na produção e demanda global por REEO. A demanda anual global é de mais de 120000 toneladas métricas. Essa demanda tem crescido acentuadamente e estima-se que chegará a 210000 toneladas métricas em 2025 (MWEWA et al., 2022). Um dos principais problemas em relação à produção e demanda dos REE é o chamado problema de balanço, onde há um desequilíbrio entre a disponibilidade dos REE na crosta terrestre e a demanda do mercado. Esse desequilíbrio ocorre pois há uma demanda baixa por alguns REE de alta abundância, sendo estes produzidos em excesso e armazenados, enquanto que alguns REE de baixa abundância apresentam uma demanda muito alta (ALTHYBAT; ZHANG, 2015a; JOWITT et al., 2018; VONCKEN, 2016). Dessa forma, a escassez de certos elementos “críticos” pode surgir. O Departamento de Energia dos Estados Unidos identificou os REE ítrio, disprósio, európio, neodímio e térbio como elementos críticos (LEE; DACASS, 2022).

Figura 4 – Produção e demanda global por REEO.



Fonte: Adaptado de Mwewa et al. (2022).

2.1.5 Obtenção de REE

Basicamente, duas opções podem ser consideradas para um fornecimento de REE, sendo estas os recursos primários (antigas minas ou novos depósitos) e os recursos secundários (resíduos eletrônicos e resíduos industriais) (BALARAM, 2019). Em relação aos recursos primários, atualmente, carbonatos contendo REE (bastnaesita) e fosfatos contendo REE (monazita e xenotima) são processados comercialmente (BALARAM, 2019). O minério é preparado a partir do estágio em que é retirado da mina, passando por uma série de etapas complexas que variam consideravelmente dependendo de sua composição (VONCKEN, 2016; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). De maneira geral, os processos de obtenção de REE a partir de recursos primários envolvem a cominuição, beneficiamento do minério (separação por gravidade, flotação, separação magnética e separação eletrostática), processamento hidrometalúrgico (lixiviação ácida, craqueamento cáustico e cloração) e separação (oxidação ou redução seletivas, cristalização fracionada, precipitação fracionada, troca iônica e extração por solvente) (VONCKEN, 2016; ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016).

A redução drástica da obtenção a partir de recursos primários em favor de recursos secundários é a chave para uma indústria de mineração sustentável e sua transição para uma economia circular (LÈBRE; CORDER; GOLEV, 2017). A obtenção de REE a partir de recursos secundários é uma alternativa promissora aos processos de obtenção convencionais, podendo contribuir do ponto de vista econômico e ambiental (BALARAM, 2019). A ausência

de depósitos primários operacionais e econômicos tem forçado muitos países a explorar a obtenção de REE a partir de resíduos eletrônico ou de resíduos industriais (JHA et al., 2016). O desenvolvimento de tecnologias para obtenção de REE a partir desses pode vir a diminuir a dependência externa por REE, contribuindo assim para a diminuição de muitos conflitos internacionais econômicos e comerciais (SILVA et al., 2021a). Além disso, a obtenção de REE a partir de recursos secundários pode reduzir alguns desafios ambientais associados a mineração e processamento de REE, uma vez que esses apresentam um risco de contaminação ambiental se não forem geridos de forma adequada (JHA et al., 2016).

2.1.5.1 Recuperação a partir de resíduos eletrônicos

Montanhas de resíduos eletrônicos ricos em REE estão crescendo ao redor mundo, de forma que a reciclagem do mesmo pode, em teoria, cobrir um parte significativa da demanda por REE (BALARAM, 2019). Diversos resíduos eletrônicos tem sido investigados para recuperação de REE, como por exemplo, ímãs permanentes, lâmpadas fluorescentes, baterias e catalisadores. Uma quantidade significativa de pesquisa ainda é requerida, mas o aumento da recuperação de REE a partir desses resíduos pode contribuir para a superação de alguns dos problemas de criticidade desses elementos, como aumento da demanda, problemas de segurança de abastecimento e superação do problema de balanço. Ao focar na recuperação de REE com maior demanda e baixa abundância na crosta terrestre, como o neodímio e o disprósio, o problema de balanço poderia ser, pelo menos em parte, superado (JOWITT et al., 2018; ROYEN; FORTKAMP, 2016).

No entanto, atualmente, a recuperação de REE a partir de resíduos eletrônicos é muito limitada, sendo que menos de 1% de todos os REE usados nesses materiais são recuperados (ROYEN; FORTKAMP, 2016). Diversos desafios são inerentes a essa prática. Um desses desafios envolve o fato de que esses elementos estão presentes em pequenas quantidades em partes muito pequenas de aparelhos eletrônicos. Outro desafio é a presença de contaminantes na matéria-prima, visto que os resíduos eletrônicos apresentam composição muito complexa. A química de separação de REE é outro grande desafio. Em muitos casos, um pré-tratamento extensivo é necessário para que os REE possam ser recuperados. Além disso, a recuperação de REE a partir de resíduos eletrônicos tem apresentado baixo rendimento e alto custo (BALARAM, 2019; ROYEN; FORTKAMP, 2016).

2.1.5.2 Recuperação a partir de resíduos industriais

A obtenção de REE pode também ser realizada a partir de certos resíduos industriais (ROYEN; FORTKAMP, 2016). Devido aos problemas ambientais e aos custos financeiros associados ao tratamento e armazenamento de resíduos industriais, torna-se importante o gerenciamento dos mesmos. Dessa forma, a recuperação de produtos de interesse, como os REE, a partir de resíduos industriais pode ser uma alternativa promissora (COSTIS et al., 2021). Algumas fontes secundárias promissoras são águas residuais (drenagem ácida de minas), rejeitos de mina (minas de urânio e minas de titânio), resíduos de bauxita (lama vermelha) e resíduos gerados no processamento da rocha fosfática (fosfogesso e lodo de ácido fosfórico) (BINNEMANS et al., 2013; COSTIS et al., 2021; WU et al., 2018).

Dentre estes, os resíduos gerados no processamento da rocha fosfática são considerados alguns dos recursos secundários mais promissores para obtenção de REE, apresentando diversas vantagens. Primeiramente, as indústrias maduras de processamento da rocha fosfática consomem cerca de 250 milhões de toneladas de rocha de fosfática por ano, o que significa uma grande produção anual potencial de REE. O custo da mineração e processamento é coberto pela indústria de produção de ácido fosfórico e de fertilizantes. Além disso, a recuperação de REE pode ser combinada com a recuperação de urânio, sendo que o lucro da recuperação de REE pode parcialmente compensar a lacuna entre o alto custo da recuperação de urânio e o seu baixo preço (WU et al., 2018). O fosfogesso, em particular, é um dos resíduos industriais mais promissores para recuperação de REE, uma vez que cerca de 70–85% dos REEs originalmente presentes na rocha fosfática são precipitados com esse resíduo (WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016).

2.2 FOSFOGESSO

O fosfogesso é gerado na produção de ácido fosfórico a partir do tratamento químico de rochas fosfáticas, no qual o ácido sulfúrico reage com as rochas fosfáticas, gerando ácido fosfórico, ácido fluorídrico e fosfogesso (SILVA et al., 2010). Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, são geradas cinco toneladas de fosfogesso (CALDERÓN-MORALES et al., 2021). A geração mundial de fosfogesso já passa de 300 milhões de toneladas por ano e essa quantidade vem aumentando anualmente (SILVA et al., 2021a). No Brasil, a geração anual de fosfogesso é de cerca de 5 milhões de toneladas (MARCHI et al., 2020).

Apenas 15% do fosfogesso gerado mundialmente é reciclado e, portanto, esse resíduo permanece geralmente armazenado em grandes depósitos. Estima-se que existam hoje no mundo 75 depósitos de fosfogesso a céu aberto. O maior número de pilhas de fosfogesso ocorre na Flórida, China e Norte da África (especialmente Marrocos), mas pilhas de fosfogesso também podem ser encontradas em muitos outros países (SILVA et al., 2021a). No caso do Brasil, pilhas estão localizadas principalmente nas cidades de Cubatão, Cajati e Uberaba e também na cidade de Imbituba (GENNARI et al., 2011; SILVA et al., 2021a). A Figura 5 mostra a localização dos principais depósitos de fosfogesso ao redor do mundo. Tais depósitos causam uma série de riscos ambientais, além de gerarem custos extremamente elevados para os responsáveis (SILVA et al., 2021a). Esse cenário tem instigado a busca por soluções para o reprocessamento do fosfogesso, e diversas abordagens tem sido investigadas (VALKOV et al., 2014).

Figura 5 – Depósitos de fosfogesso ao redor do mundo.



Fonte: Adaptado de Silva et al. (2021a).

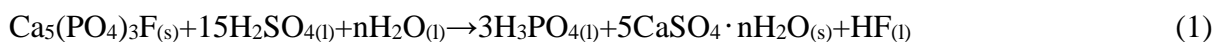
2.2.1 Produção de ácido fosfórico a partir de rochas fosfáticas e distribuição dos REE no processo

Atualmente, todo ácido fosfórico é produzido a partir de rochas fosfáticas (GILMOUR, 2014). A rocha fosfática pode ser encontrada na forma ígnea e na forma sedimentar. Das quase 200 formas diferentes de rocha fosfática, quase todas estão no grupo da apatita [$Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$]. As três formas de maior interesse são fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita, sendo a fluorapatita a principal (GILMOUR, 2014). A maior parte das reservas mundiais de rocha fosfática (80 a 85%) ocorre na forma sedimentar, com teores de

P₂O₅ entre 25% e 33%. No Brasil, ao contrário, as reservas ocorrem principalmente na forma ígnea (cerca de 80%), com teores de P₂O₅ de apenas cerca de 10%, além de uma mineralogia mais complexa e baixo grau de uniformidade, o que resulta em um aproveitamento industrial mais complexo e, conseqüentemente, com custos mais elevados (BORGES et al., 2016; MAZZILI, 2016).

Em relação à presença de REE a rocha fosfática, estes elementos apresentam-se principalmente na forma de substituição isomórfica por Ca²⁺, estando presentes na própria rede cristalina dos minerais. Além disso, uma pequena quantidade de REE pode ocorrer em fases associadas, como monazita ((Ce, La, Nd, Pr)PO₄), xenotima (YPO₄) e alanita ((Y,Ln,Ca)₂(Al,Fe³⁺)₃(SiO₄)₃(OH)) (WU et al., 2018). Durante a produção de ácido fosfórico, os REE se distribuem nos produtos formados, como será melhor explicado abaixo (ALTHYBAT; ZHANG, 2015a; WU et al., 2018).

O ácido fosfórico pode ser produzido tanto por processo térmico como por processo via úmida, sendo esse último o mais utilizado. No processo via úmida, as rochas fosfáticas são decompostas com ácido sulfúrico, gerando ácido fosfórico, ácido fluorídrico e fosfogesso. Os processos podem ser classificados, dependendo da temperatura de reação e da concentração de ácido fosfórico, como processo dihidrato, processo hemihidrato, processo anidrato, processo hemidihidrato, processo dihemihidrato ou processo de recristalização de hemidihidrato. Os processos ocorrem de acordo com a Equação 1 (GILMOUR, 2014; WU et al., 2018):

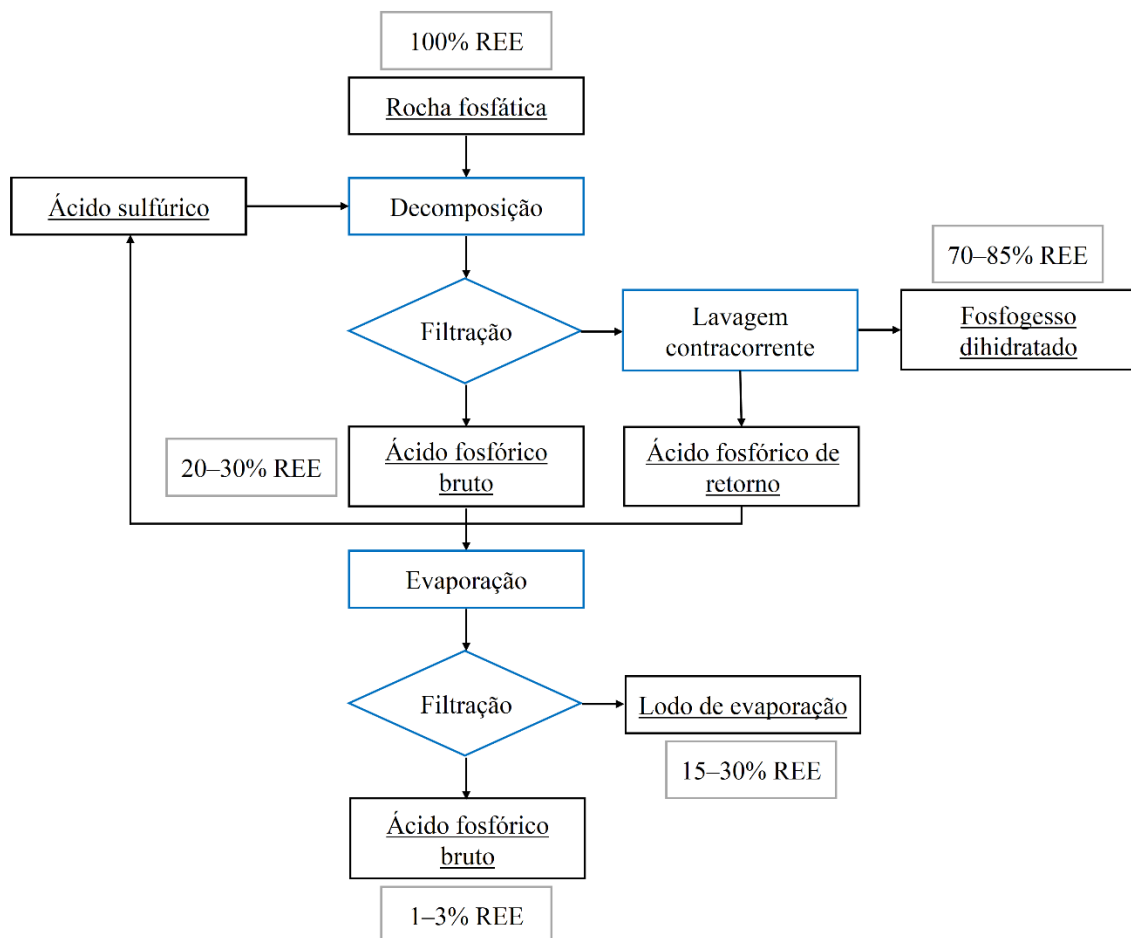


onde o valor de n (0, 1/2, 2) depende da forma de hidrato na qual o sulfato de cálcio cristaliza.

Em essência, todos os processos compreendem quatro etapas: preparação da rocha (moagem), reação, filtração e concentração (GILMOUR, 2014). O processo dihidrato é o processo de ácido fosfórico mais amplamente utilizado atualmente (WU et al., 2018). As principais vantagens do processo dihidrato são sua simplicidade, confiabilidade e flexibilidade, principalmente para lidar com uma ampla variedade de rochas fosfáticas (GILMOUR, 2014). Além disso, geralmente a eficiência de recuperação de ácido fosfórico de um processo dihidrato está na faixa de 95–98%, enquanto que para um processo hemihidrato, por exemplo, a eficiência de recuperação de ácido fosfórico é geralmente abaixo de 95% (ABU-EISHAH; ABU-JABAL, 2001).

No processo dihidrato, ácido fosfórico e fosfogesso dihidratado são produzidos através da dissolução da rocha fosfática em uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico diluído reciclado. As condições operacionais do processo dihidrato são 26–32% de ácido fosfórico e 70–80 °C. À medida que a rocha fosfática se dissolve no reator, ocorre a supersaturação do sulfato de cálcio, levando assim à cristalização do fosfogesso que envolve nucleação e crescimento de cristal. O fosfogesso é então removido do ácido fosfórico por filtração. Geralmente, o ácido fosfórico bruto é concentrado em 54% (ácido fosfórico de grau comercial) por evaporação. No processo dihidrato, os REE são distribuídos principalmente em duas partes. Cerca de 15–30% dos REE solubilizam na solução de ácido fosfórico bruto e, eventualmente, reprecipitam no lodo durante o procedimento de evaporação, enquanto cerca de 70–85% dos REE são transferidos para o fosfogesso (ABU-EISHAH; ABU-JABAL, 2001; PRESTON et al., 1996; WU et al., 2018). A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo dihidrato e a distribuição de REE nos produtos formados.

Figura 6 – Fluxograma do processo dihidrato e distribuição de REE.



Fonte: Adaptado de Wu et al. (2018).

As fábricas de ácido fosfórico que utilizam o processo úmido enfrentam dois desafios ambientais principais, sendo esses, o controle de vapores de flúor e o gerenciamento do resíduo de fosfogesso gerado. Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, aproximadamente cinco toneladas de fosfogesso são geradas. Se a rocha fosfática utilizada contiver baixos níveis de elementos radioativos e elementos tóxicos, e o fosfogesso for suficientemente lavado e tratado para reduzir os níveis de ácido fosfórico e flúor, então, o fosfogesso pode entrar no mercado comercial. No entanto, essas condições raramente são atendidas e, portanto, o fosfogesso geralmente é armazenado em pilhas (GILMOUR, 2014). Essas pilhas não são totalmente impermeabilizadas e, conseqüentemente, água altamente contaminada (pH = 1–3, contendo altas concentrações de fluoretos, elementos radioativos e elementos tóxicos) frequentemente vazam para a superfície ou para corpos d'água superficiais. Além disso, ocasionalmente pequenas quantidades de fosfogesso são despejadas diretamente no mar (SILVA et al., 2021a).

2.2.2 Composição e toxicidade do fosfogesso

O fosfogesso é um sólido branco composto principalmente por gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (SILVA et al., 2021a). O fosfogesso contém também outras fases sólidas, inclusões líquidas e águas de processo aprisionadas nos interstícios das partículas minerais. Portanto, o termo fosfogesso refere-se à mistura de resíduos compreendendo componentes sólidos principais e componentes líquidos secundários (LOTTERMOSER, 2010). A presença de ácido fosfórico e ácido sulfúrico aprisionados nos interstícios das partículas minerais confere ao fosfogesso uma natureza altamente ácida (CÁNOVAS et al., 2018).

A composição do fosfogesso é determinada principalmente pela rocha fosfática de partida e, em menor grau, por outros fatores, como a tecnologia de produção utilizada e a idade do fosfogesso (CHERNYSH et al., 2021; RUTHERFORD; DUDAS; AROCENA, 1995). As principais impurezas presentes no fosfogesso são P_2O_5 , fluoretos, pequenas quantidades de matéria orgânica e nanominerais primários e secundários contendo elementos radioativos, REE, e diversos outros elementos tóxicos, como Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Ni, Pb, Se, V, entre outros (SILVA et al., 2010, 2021a).

O fosfogesso contém a presença de elementos radioativos de ocorrência natural da série de decaimento de ^{238}U e ^{232}Th (BORGES et al., 2013). Devido à presença desses elementos radioativos, o fosfogesso é classificado internacionalmente como Material Radioativo de Ocorrência Natural Tecnologicamente Aprimorado, TENORM (do inglês

Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material). A classificação TENORM é atribuída para materiais radioativos naturais, nos quais a concentração de elementos radioativos ou a exposição humana potencial aumenta para níveis acima das fontes naturais como resultado da atividade humana. Um dos principais contribuintes da radiação dos resíduos de fosfogesso é o ^{226}Ra , proveniente do decaimento do ^{238}U . O ^{226}Ra está presente como um elemento traço e está quimicamente ligado ao SO_4^{2-} , uma vez que o rádio possui propriedades químicas semelhantes ao cálcio, produzindo sulfatos de rádio (MOREIRA et al., 2018).

Os maiores problemas ambientais relacionados ao fosfogesso referem-se a deposição inadequada e sem tratamento desse resíduo em pilhas ao ar livre, muitas vezes nas proximidades de corpos d'água, ou mesmo diretamente nos oceanos. Em geral, o fosfogesso pode impactar o meio ambiente e os seres humanos por meio da contaminação do ar, solo e água (SILVA et al., 2021a). Considerando a baixa densidade do fosfogesso e seu pequeno tamanho de partícula, pode ocorrer a contaminação do ar por emissão de material particulado pelo vento ou durante o transporte e más técnicas de descarte (SILVA et al., 2010). A elevada acidez do fosfogesso contribui para lixiviação dos elementos tóxicos e elementos radioativos presentes no mesmo, causando a contaminação do solo e da água (RUTHERFORD; DUDAS; AROCENA, 1995; SILVA et al., 2021a).

A elevada concentração de fluoreto presente no fosfogesso requer atenção (RUTHERFORD; DUDAS; AROCENA, 1995). No fosfogesso, os fluoretos estão presentes principalmente na forma de NaF , Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , Na_3FeF_6 e CaF_2 (SINGH; GARG; REHSI, 1993). O flúor é perigoso para seres humanos quando atinge águas subterrâneas partindo do solo. A ingestão de quantidade excessiva de flúor causa deformação óssea e esquelética permanente, irreversível e intratável (ZHU et al., 2007). A poluição do ar pelo fosfogesso também pode ser causada pela emissão de fluoreto de hidrogênio (HF) e tetrafluoreto de silício (SiF_4) (SILVA et al., 2021a). O HF é altamente corrosivo e pode causar lesões dérmicas e desmineralização e necrose óssea. Pode também afetar o sistema respiratório, levando a pneumonite química, edema pulmonar de início tardio e morte (NEWMAN, 2012; SILVA et al., 2021a).

A radioatividade é outra das principais preocupações em relação aos resíduos de fosfogesso. Elementos radioativos podem ser absorvidos por inalação, por via oral ou através das vias dérmicas e bioacumular nas células. A radioatividade pode afetar órgãos como o coração, cérebro e pulmão, e pode levar a muitas doenças, incluindo o câncer (SILVA et al., 2021a). Dentre os elementos radioativos presentes no fosfogesso, destaca-se o ^{226}Ra como

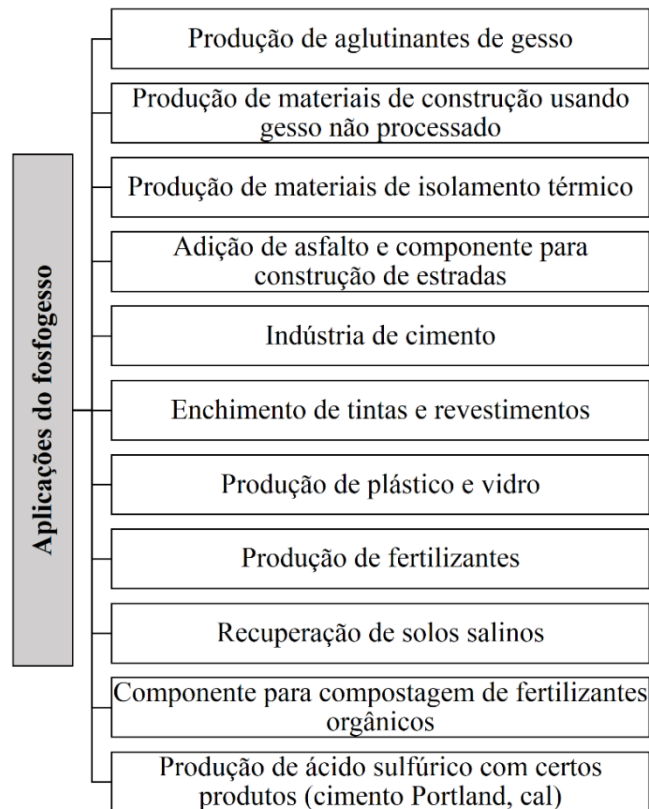
um dos mais preocupantes, visto que causa a liberação de ^{222}Rn (um gás nobre com meia-vida de 3,8 dias) como consequência de seu decaimento alfa (RUTHERFORD; DUDAS; AROCENA, 1995).

Os resíduos de fosfogesso também são altamente enriquecidos com diversos elementos tóxicos (SILVA et al., 2021a). Elementos não essenciais como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio não tem função conhecida na bioquímica e fisiologia humana e, mesmo em concentrações muito baixas, apresentam toxicidade, visto que tendem a se acumular no corpo humano com o tempo (STANKOVIC et al., 2012). Cádmio e chumbo, por exemplo, possuem efeitos degenerativos (TCHOUNWOU et al., 2012). O mercúrio pode desencadear estresse oxidativo neuronal grave, levando a morte neuronal (CARICCIO et al., 2019). A exposição ao arsênio via água potável pode levar ao câncer de bexiga e rim (ALLEN et al., 2020; CHEN et al., 2010).

3.2.3 Usos do fosfogesso

Considerando as elevadas quantidades de fosfogesso geradas, o verdadeiro problema não centra-se apenas no transporte e armazenamento desse resíduo, mas também na sua utilização (CHERNYSH et al., 2021). O desenvolvimento de pesquisas alternativas para o gerenciamento do fosfogesso torna-se cada vez mais importante, tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ambiental, uma vez que trata-se de um resíduo abundante e cujo aproveitamento evitaria o comprometimento ambiental de grandes áreas onde é armazenado (MAZZILI, 2016). Existem várias direções que apresentam viabilidade técnica para o uso do fosfogesso, principalmente na construção civil e na agricultura (CHERNYSH et al., 2021). A Figura 7 mostra diferentes aplicações do fosfogesso.

Figura 7 – Principais aplicações do fosfogesso.



Fonte: Adaptado de Chernysh et al. (2021).

Apesar da vasta gama de aplicações na construção civil e na agricultura, devido à presença de elementos radioativos e elementos tóxicos, o fosfogesso apresenta preocupação ambiental, o que implica em muitas restrições ao seu uso (EL-DIDAMONY et al., 2013; SILVA et al., 2021a). Atualmente, apenas cerca de 15% do fosfogesso gerado é reciclado (EL-DIDAMONY et al., 2013).

O setor da construção responde por mais de 40% do uso do fosfogesso ao redor do mundo. Em teoria, a necessidade da indústria de materiais de construção por matérias-primas de gesso pode ser quase totalmente atendida por resíduos de fosfogesso. No entanto, o alto nível de ^{226}Ra e outros elementos radioativos é um fator limitante para diversas aplicações na construção civil, especialmente para aquelas onde o fosfogesso é usado em materiais de construção aos quais os seres humanos permanecem em exposição por um longo tempo (SILVA et al., 2021a). A utilização de fosfogesso na construção de estradas também tem sido realizada. No entanto, foi verificado que estradas contendo fosfogesso apresentam deformações frequentes e lixiviação de componentes do fosfogesso, principalmente metais tóxicos, o que poderia levar a uma contaminação da área ao redor (CHERNYSH et al., 2021).

Considerando as altas concentrações de cálcio, fósforo e enxofre, o fosfogesso também tem sido amplamente utilizado na agricultura nas últimas cinco décadas, a fim de aumentar o desempenho dos solos para diversos tipos de culturas. O fosfogesso tem sido aplicado na agricultura como um suplemento para a recuperação de solos ácidos, como fertilizante para o crescimento de plantas, como emenda para solos salinos e como aditivo para a melhoria das propriedades físicas dos solos (permeabilidade, estrutura, etc.). Os efeitos positivos do uso do fosfogesso na recuperação de solos ácidos são geralmente atribuídos à redução das concentrações de alumínio e sódio (SILVA et al., 2021a). No entanto, é necessário considerar a composição do fosfogesso a ser utilizado e a necessidade de tratamento preliminar do mesmo. As impurezas presentes no fosfogesso podem ser lixiviadas e distribuídas na água ou no solo, causando um impacto negativo no seu uso na agricultura. Além disso, muitas vezes, as impurezas presentes no fosfogesso podem ser tóxicas para as plantas (CHERNYSH et al., 2021). Outro efeito negativo do uso do fosfogesso na agricultura é o aumento da radioatividade do solo, o que muitas vezes resulta em níveis radioativos acima dos limites estabelecidos pelas regulamentações internacionais (SILVA et al., 2021a).

A Agência de Proteção Ambiental os Estados Unidos, USEPA (do inglês *United States Environmental Protection Agency*) publicou regulamentos de certos limites para o uso de fosfogesso. Para fins agrícolas, a USEPA publicou que a concentração média de ^{226}Ra do local da pilha de onde o fosfogesso será removido não deve exceder 10 pCi g^{-1} (atividade de 10 pCi g^{-1} é equivalente a 370 Bq kg^{-1}) (USEPA, 1998). A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), agência reguladora brasileira, estabeleceu o limite de 1000 Bq kg^{-1} de ^{226}Ra ou ^{228}Ra para o uso de fosfogesso na agricultura, bem como na construção civil (CNEN, 2011).

Levando em consideração as restrições do uso do fosfogesso na construção civil e na agricultura acima mencionadas, novas alternativas para o uso desse resíduo tem sido investigadas. Nesse contexto, nos últimos anos, o fosfogesso passou a ser considerado como uma fonte secundária potencial para a obtenção de REE (SILVA et al., 2021a). O teor médio de REE no fosfogesso (0,4%) é baixo quando comparado a alguns resíduos eletrônicos, como lâmpadas e ímãs, ou alguns minerais de REE, como bastnaesita, xenotima e monazita (CÁNOVAS et al., 2019; SIMANDL, 2014; WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). No entanto, devido às elevadas quantidades de resíduo de fosfogesso geradas em todo o mundo, o total de REE aprisionados no mesmo é muito elevado. Portanto, o fosfogesso é uma fonte secundária promissora de REE (CÁNOVAS et al., 2019; WALAWALKAR; NICHOL;

AZIMI, 2016). Além disso, a obtenção de REE a partir de fosfogesso elimina custos de mineração e desintegração dos minerais brutos (RYCHKOV et al., 2018).

2.2.4 Presença de REE no fosfogesso

Como mencionado anteriormente, a rocha fosfática contém concentrações significativas de REE, e esses elementos podem ser transferidos para o fosfogesso (SHIVARAMAIAH et al., 2016). Cerca de 70–85% dos REE originalmente presentes na rocha fosfática são precipitados com o fosfogesso (WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). É relatado que o teor médio de REE no fosfogesso é de 0,4% (RYCHKOV et al., 2018).

No que diz respeito à forma de incorporação de REE no fosfogesso, existe uma incerteza na literatura. As principais possibilidades de ocorrência são: i) os REE podem ser adsorvidos na superfície do gesso; ii) os REE podem ser estruturalmente incorporados no gesso substituindo os íons Ca^{2+} ; iii) os REE podem formar fases secundárias (amorfas ou cristalinas), que ocorrem adsorvidas na superfície do gesso (SHIVARAMAIAH et al., 2016).

Schmidt et al., (2009) sintetizaram amostras de gesso dopadas com Eu e, através de espectroscopia de fluorescência induzida por laser resolvida no tempo, demonstraram que esse elemento estava adsorvido no gesso como complexos de superfície de esfera interna.

Dutrizac (2017) realizou experimentos nos quais amostras de cristais de gesso livres de REE foram colocadas em contato com água saturada com gesso também contendo 5 g L^{-1} de Nd^{3+} . O autor verificou que o produto obtido continha um percentual de Nd inferior a 0,001%, o que indicou uma mínima adsorção dos íons de REE nos cristais de gesso. O autor ainda corroborou esses resultados com análises de microsonda eletrônica de cortes transversais polidos de cristais de gesso que foram sintetizados misturando-se lentamente soluções de Li_2SO_4 e CaCl_2 com várias concentrações de diferentes REE. Os resultados foram normalizados para a composição teórica de 23,3% de Ca do gesso e foram obtidos baixos e variáveis teores de SO_4 (49,1–52,8%) e altos teores de REE. Dessa forma, o autor concluiu que os íons de REE estão estruturalmente incorporados nos cristais de gesso, onde substituem os íons Ca^{2+} . Dutrizac (2017) ainda investigou os possíveis mecanismos através dos quais essa incorporação pode acontecer. Um primeiro possível mecanismo seria a substituição acoplada de dois íons Ca^{2+} por um íon monovalente (Li^+) e um íon REE^{3+} , mantendo assim a neutralidade da carga, de acordo com a Equação 2:



No entanto, o autor verificou que os teores de Li medidos nos precipitados de gesso eram muito baixos (<0,0001% Li). Portanto, esse mecanismo não pareceu se aplicar para o caso de estudo. Assim sendo, o autor sugeriu que um segundo possível mecanismo, onde três íons Ca^{2+} seriam substituídos por dois íons REE^{3+} com a criação de um sítio de rede Ca^{2+} vacante, de acordo com a Equação 3, onde Y representa o sítio de rede Ca^{2+} vacante:



O mecanismo da Equação 3 sugere que a concentração de Ca deve diminuir à medida que o teor de REE do gesso aumenta, o que foi, de fato, constatado pelo autor. Segundo Dutrizac (2017), alguns íons trivalentes de LREE possuem raios iônicos muito semelhantes ao Ca^{2+} , o que deve favorecer a incorporação no gesso. Já os menores raios iônicos dos íons trivalentes de HREE deve reduzir a extensão de sua incorporação no gesso. No entanto, a diferença de carga limita a extensão da substituição no estado sólido, mesmo quando os raios iônicos são muito semelhantes aos do Ca^{2+} (DUTRIZAC, 2017).

Li, Malik e Azimi (2022), através de espectrometria de massa de íons secundários, verificaram que os REE estão presentes tanto por substituição isomórfica de Ca^{2+} quanto como fases separadas, como óxidos e sulfatos presos dentro do cristal de gesso. O mapeamento elementar da amostra de fosfogesso mostrou que a distribuição dos REE se sobrepunham aos íons Ca^{2+} , o que sugeriu que os íons de REE estavam presentes por substituição isomórfica dos íons Ca^{2+} . Além disso, a formação de fases separadas de REE, como Y_2O_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, e DyPO_4 , por exemplo, foi verificada dentro dos cristais de fosfogesso (LI; MALIK; AZIMI, 2022).

Já Shivaramaiah et al. (2016), usando uma amostra de gesso dopada com fosfato e com Eu como um modelo de REE, concluíram que o Eu não está aprisionado por substituição isomórfica na rede do sulfato de cálcio. Através de análises de difração de raios-X, os autores não observaram nenhuma mudança nas reflexões de Bragg, o que indicou que o Eu não deveria estar incorporado na rede cristalina do gesso. Análises de calorimetria exploratória diferencial revelaram a presença de um pico exotérmico por volta de 370 °C, o qual os autores afirmaram estar associado à cristalização de qualquer fase amorfa secundária presente na amostra. Além disso, através dessa mesma análise, os autores observaram uma maior fração

de água em excesso, o que sugeriram ser uma evidência indireta da formação de fases amorfas hidratadas contendo Eu. Análises de reflectância total atenuada revelaram a presença de bandas abaixo de 500 cm^{-1} , que os autores afirmaram serem atribuídas à vibrações Eu–O de sulfato e fosfato associado com Eu. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aproximações de $30\ 000\text{--}40\ 000\times$ revelaram a presença de pequenas partículas de morfologia muito diferente dos cristais planos do gesso. Espectros de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia mostraram que essas pequenas partículas eram ricas em Eu (10-50 wt%), e que a razão molar de Eu para P variou de 1,4 a 1,7, indicando que o Eu não estava apenas associados com fosfato, mas também poderia formar outras fases auxiliares, como, por exemplo, sulfato de európio. Análises de espectroscopia de fotoluminescência mostraram que o Eu encontrava-se muito mais associado com o grupo PO_4^{3-} do que com o grupo SO_4^{2-} , mostrando que o Eu estava presente nas amostras principalmente como EuPO_4 . Dessa forma, os autores concluíram que era provável que o Eu estivesse presente na forma de fases auxiliares metaestáveis adsorvidas na superfície do fosfogesso, podendo este resultado ser generalizado para os demais REE, visto que apresentam propriedades similares (SHIVARAMAIAH et al., 2016).

Santos et al. (2006), baseados em métodos de extração sequencial, verificaram, através de análise por ativação neutrônica, que os REE estavam presentes predominantemente em uma fase residual, a qual correspondia a uma pequena fração da rocha fosfática ou monazita que não reagiram e a compostos insolúveis como sulfatos, fosfatos e silicatos, os quais, por sua vez, foram identificados por difração de raios-X. Dessa forma, os autores concluíram que os REE não estavam associados ao gesso, mas sim à essas outras fases (SANTOS et al., 2006). Borges et al. (2016), através de análise por ativação neutrônica e espectroscopia gama, também sugeriram que a ocorrência de REE no fosfogesso estava associada à formação de sulfatos, carbonatos, fluoretos e fosfatos.

2.2.5 Indústria Carboquímica Catarinense

No Brasil, toneladas de fosfogesso foram geradas pela desativada Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), as quais permanecem em depósitos localizados na cidade de Imbituba (SC). A ICC foi uma das maiores empresas de ácido fosfórico do Brasil (SILVA et al., 2021a). No início dos anos 1950, a demanda e consumo de enxofre e fósforo aumentou ao redor do mundo, principalmente para fins agrícolas. Nesse contexto, o governo brasileiro, por meio do Decreto-Lei nº 631 de 16.06.1969, e com o objetivo de obter benefício do carvão

contendo pirita, decidiu criar a ICC. Porém, em 17 de janeiro de 1994, por meio da Resolução nº 109, o Comitê Executivo do Programa Nacional de Desestatização aprovou o fechamento da planta (OLIVEIRA et al., 2012). A ICC enfrentou muitos problemas ambientais durante sua operação. No estágio inicial, a produção de ácido sulfúrico a partir da torrefação de carvão contendo pirita resultou na emissão de dióxido de enxofre e de aerossóis de ácido sulfúrico. A chuva ácida marcou carros e casas e destruiu a safra da região. Outro problema enfrentado foi que os fortes ventos ocasionaram o transporte eólico de nanopartículas de óxido de ferro altamente reativas dos locais da mina para as cidades vizinhas (SILVA et al., 2021a).

Ao final das atividades da ICC, depósitos de fosfogesso, óxido de ferro e pirita concentrada foram abandonados. 1,4 milhão de toneladas de nanopartículas de óxidos de ferro e mais de 4,5 milhões de toneladas de fosfogesso contendo vários tipos de nanopartículas foram abandonados (SILVA et al., 2021a, 2021b). Estes depósitos estão localizados muito próximos do Oceano Atlântico (OLIVEIRA et al., 2012). A Figura 8, mostra a localização dos depósitos de rejeitos oriundos da ICC.

Dois pilhas de fosfogesso foram geradas pela ICC. A Pilha I é a pilha mais recente, distante cerca de 3 km da indústria. Esta pilha possui 30 m de altura e abrange 460.000 m² de área. Já a Pilha II foi concluída na década de 1980 e está localizada sobre os limites da indústria. A pilha II contém 500.000 toneladas de fosfogesso, possui 10 m de altura e abrange 70.000 m² de área. De acordo com as informações disponíveis, o fosfogesso da Pilha I foi formado a partir de rochas fosfáticas ígneas provenientes de Araxá (MG) e o fosfogesso da Pilha II foi gerado a partir de rochas fosfáticas sedimentares provenientes da Flórida (EUA) e Marrocos (BORGES et al., 2013, 2016). Na Figura 8, a pilha de fosfogesso destacada refere-se a Pilha I. Novas formas de gerenciamento desses rejeitos ainda são requeridas e uma alternativa promissora, e ainda não explorada para o caso do fosfogesso da ICC, é o seu uso como fonte de REE.

Figura 8 – Localização da extinta ICC e localização dos depósitos de (a) pirita concentrada, óxido de ferro e fosfogesso, (b) fosfogesso e (c) óxido de ferro.



Fonte: Adaptado de Silva et al. (2010).

2.3 RECUPERAÇÃO DE REE A PARTIR DE FOSFOGESSO

A recuperação de REE a partir de fosfogesso envolve o processamento hidrometalúrgico, sendo a lixiviação ácida a principal operação utilizada (CÁNOVAS et al., 2019; HAMMAS-NASRI et al., 2016; ISMAIL et al., 2015; LAMBERT et al., 2018; LIANG et al., 2017; RYCHKOV et al., 2018; WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). Na operação de lixiviação, espécies presentes em uma fase sólida são liberadas em uma fase líquida (agente de lixiviação) (EL-DIDAMONY et al., 2013). A lixiviação consiste na remoção de uma fração solúvel, na forma de uma solução, a partir de uma fase sólida. Geralmente envolve dissolução seletiva, com ou sem difusão (PERRY; GREEN, 2007).

Geralmente, na lixiviação de REE a partir de fosfogesso, ácidos minerais como ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) são utilizados como agentes de lixiviação (CÁNOVAS et al., 2019; PRESTON et al., 1996; WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). No entanto, na maior parte dos estudos encontrados na literatura, as eficiências de lixiviação de REE relatadas são relativamente baixas ou são consumidas grandes quantidades de ácido e são empregados longos tempos de extração e temperaturas elevadas (LAMBERT et al., 2018). Dessa forma, esforços tem sido realizados visando-se tanto a

maximização da recuperação de REE como o desenvolvimento de condições de lixiviação mais brandas e ambientalmente amigáveis. Nesse sentido, algumas outras possibilidades tem sido propostas, as quais serão melhor discutidas abaixo.

2.3.1 Extração por lixiviação usando ácidos minerais

Diversos estudos investigaram a lixiviação ácida de REE a partir de fosfogesso usando ácidos minerais (CÁNOVAS et al., 2019; HAMMAS-NASRI et al., 2016; ISMAIL et al., 2015; LIANG et al., 2017; WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). Vários fatores podem afetar a lixiviação convencional de REE a partir de fosfogesso, como o agente de lixiviação, concentração do agente de lixiviação, razão sólido/líquido, temperatura e tempo de contato (WU et al., 2018). A Tabela 6 apresenta uma revisão da literatura acerca de estudos anteriores sobre lixiviação de REE a partir do fosfogesso usando ácidos minerais.

Tabela 6 – Estudos de lixiviação de REE a partir de fosfogesso usando ácidos minerais.

Agente lixiviante	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão sólido/líquido	Eficiência de lixiviação (%)	Referência
1,5 mol L ⁻¹ HNO ₃	80	20	1/8	57	(WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016)
1,5 mol L ⁻¹ HCl	80	20	1/8	51	(WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016)
1,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	80	20	1/8	23	(WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016)
3,0 mol L ⁻¹ HNO ₃	25	180	1/3	47	(ISMAIL et al., 2015)
2,0 mol L ⁻¹ HCl	25	180	1/3	12	(ISMAIL et al., 2015)
4,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	25	180	1/3	13	(ISMAIL et al., 2015)
36 wt % HNO ₃	72	60	1/4	58	(AL-THYABAT; ZHANG, 2015b)
90 % vol H ₂ SO ₄ (96 wt %) + 10 % vol H ₃ PO ₄ (25 wt %)	72	60	3/20	49	(AL-THYABAT; ZHANG, 2015b)
5% H ₂ SO ₄	50	120	1/7	52	(LIANG et al., 2017)
3,0 mol L ⁻¹ HNO ₃	25	480	1/20	86 (HREE) e 82 (LREE)	(CÁNOVAS et al., 2019)
0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	25	480	1/20	58 (HREE) e 46 (LREE)	(CÁNOVAS et al., 2019)

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Como pode ser observado na Tabela 6, o ácido nítrico, em geral, é o agente de lixiviação mais eficaz para a recuperação de REE a partir de fosfogesso, levando a maiores eficiências de lixiviação quando comparado ao ácido clorídrico e ao ácido sulfúrico. A baixa eficiência de lixiviação de REE obtida usando-se o ácido clorídrico como agente de lixiviação pode ser explicada devido à baixa solubilidade do sulfato de cálcio em soluções desse ácido (WALAWALKAR; NICHOL; AZIMI, 2016). Outra explicação possível foi dada por Ismail et al. (2015). Os autores demonstraram que os REE foram parcialmente precipitados na forma de fluoretos de REE após serem lixiviados com HCl, de acordo com as Equações 4 e 5 (ISMAIL et al., 2015):



Já em relação ao ácido sulfúrico, Walawalkar, Nichol e Azimi (2016) atribuíram as baixas eficiências de lixiviação de REE à baixa solubilidade do gesso em soluções desse ácido, o que é causado pelo efeito do íon comum. Lokshin, Tareeva e Elizarova (2010) afirmaram que os REE presentes na forma de fases independentes são facilmente dissolvidas com ácido sulfúrico, enquanto que os REE incorporados na rede cristalina do gesso por substituição isomórfica de Ca^{2+} são de difícil lixiviação. Além disso, os autores relataram que o principal obstáculo da lixiviação de REE a partir de fosfogesso é a difusão ineficiente de prótons, íons sulfato e íons de REE entre as camadas de sulfato de cálcio, as quais são fortemente ligadas (LOKSHIN; TAREEVA; ELIZAROVA, 2010).

Apesar das menores eficiências de lixiviação obtidas usando o ácido sulfúrico, esse tem sido o agente lixiviante mais amplamente estudado para lixiviação de REE a partir de fosfogesso (WU et al., 2018). O ácido sulfúrico é preferido devido às razões econômicas, além de já estar disponível nas plantas de produção de ácido fosfórico, enquanto que o ácido nítrico precisaria de uma circulação de ácido adicional (HAMMAS-NASRI et al., 2016; VALKOV et al., 2014). Ademais, o ácido sulfúrico leva a uma menor dissolução do gesso e, conseqüentemente, obtém-se um licor de lixiviação com menor teor de impurezas. A obtenção de um licor de lixiviação com menor teor de impurezas facilita as etapas posteriores de recuperação dos REE (CÁNOVAS et al., 2019). Nesse sentido, Cánovas et al. (2019) estudaram a lixiviação de REE a partir de fosfogesso usando ácido nítrico na concentração de

3 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico na concentração de 0,5 mol L⁻¹ e investigaram a liberação de impurezas para o licor de lixiviação. A liberação de impurezas como cálcio, enxofre, sódio, fósforo, alumínio, estrôncio, ferro, chumbo, cádmio, entre diversos outros elementos, foi avaliada. O ácido nítrico levou à obtenção de eficiências de lixiviação acima de 80%, enquanto que o ácido sulfúrico levou a obtenção de eficiências de lixiviação entre 46% e 57% para os REE contidos no fosfogesso. No entanto, o ácido nítrico promoveu uma maior dissolução do gesso (63%) quando comparado ao ácido sulfúrico (apenas 6% de dissolução do gesso) e, conseqüentemente, levou a uma maior liberação de impurezas (CÁNOVAS et al., 2019).

2.3.2 Alternativas de extração por lixiviação

Algumas alternativas para a recuperação de REE a partir de fosfogesso tem sido investigadas. Hammas-Nasri et al. (2016) propuseram um método de lixiviação dupla de REE a partir do fosfogesso usando ácido sulfúrico 10%, seguida de evaporação até a cristalização de uma mistura de fases anidrita-monetita ricas em REE. Os resultados encontrados pelos autores mostraram que uma dupla lixiviação foi mais eficiente do que uma única, e o sólido obtido após o final da evaporação era enriquecido com cerca de 86% de REE (HAMMAS-NASRI et al., 2016). Ismail et al. (2015) estudaram o efeito de aditivos na eficiência de lixiviação de REE a partir de fosfogesso. A adição dos sais nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂), nitrato de sódio (NaNO₃) ou nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂) à uma solução de ácido nítrico 3,0 mol L⁻¹ foi realizada na faixa de concentração de 0,1–2,0 mol L⁻¹. Os resultados mostraram que a adição de nitrato de sódio ou de nitrato de magnésio não apresentou efeito na eficiência de lixiviação. Já a adição de nitrato de cálcio na concentração de 1,0 mol L⁻¹ levou ao aumento da eficiência de lixiviação de 47% para 59% (ISMAIL et al., 2015).

Outro método proposto para extração de REE a partir de fosfogesso refere-se ao uso de solventes orgânicos como agentes de lixiviação. O principal objetivo do uso de solventes orgânicos específicos é a remoção de elementos radioativos presentes no fosfogesso, como ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb e ²³⁸U, com concomitante extração dos REE (WU et al., 2018). Nesse sentido, El-Didamony et al. (2013) estudaram a remoção de elementos radioativos e a extração de REE a partir do fosfogesso usando soluções orgânicas de fosfato de tributila e óxido de tri-*o*ctilfosfina em querosene. Valores de eficiência de remoção de 66% a 73% para os elementos radioativos e um valor de eficiência de extração de 68% para o total de REE foram obtidos

usando uma solução de fosfato de tributila na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, razão sólido/líquido de 1/1, tempo de 2 h e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (EL-DIDAMONY et al., 2013). Kouraim, Fawzy e Helaly (2014) estudaram o efeito da adição de nonilfenol etoxilado em soluções de ácido nítrico e ácido clorídrico. Os experimentos foram conduzidos na concentração de ácido de 20%, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de 15 minutos e razão sólido/líquido de 1/2. Os resultados mostraram que a adição nonilfenol etoxilado levou a um aumento na eficiência de lixiviação de cerca de 30% para ambos os ácidos (KOURAIM; FAWZY; HELALY, 2014).

Uma nova tendência de utilização de ácidos orgânicos, como ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ácido málico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) e ácido glucônico ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$), como agentes de lixiviação também tem surgido (ANTONICK et al., 2019; GASSER et al., 2019). Os ácidos orgânicos podem apresentar alta seletividade e, além disso, do ponto de vista ambiental o uso de ácidos orgânicos é mais favorável, visto que são mais facilmente degradáveis e a lixiviação pode ser realizada em condições ácidas mais brandas (GASSER et al., 2019; VEEKEN; HAMELERS, 1999). Nesse sentido, Gasser et al. (2019) estudaram a lixiviação de elementos lantanídeos e ítrio trivalente usando ácidos orgânicos (ácido málico e ácido cítrico) e também um ácido inorgânico fraco (ácido bórico). Os autores verificaram que a eficiência de lixiviação foi mais elevada utilizando-se o ácido cítrico. Além disso, os autores observaram que o aumento da concentração de ácido de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para 1 mol L^{-1} levou a um aumento da eficiência de lixiviação. No entanto, com o aumento da concentração de ácido até 3 mol L^{-1} , a eficiência de lixiviação diminuiu. Os autores atribuíram essa diminuição da eficiência de lixiviação em concentrações mais altas de ácido à alta tendência dos complexos de ácido cítrico com os elementos lantanídeos de polimerizarem-se, formando espécies insolúveis. Usando uma concentração de ácido cítrico de 1 mol L^{-1} , razão sólido/líquido de 1/5, tempo de contato de 15 minutos e temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, a eficiência de lixiviação obtida pelos autores foi de 53,3% do total de elementos lantanídeos e ítrio trivalente presentes no fosfogesso (GASSER et al., 2019). Semelhantemente, Antonick et al. (2019) estudaram a lixiviação de seis REE individualmente (ítrio, cério, neodímio, samário, európio e itérbio), a partir de amostras de fosfogesso sintético dopado, usando ácidos minerais (ácido sulfúrico e ácido fosfórico), ácido glucônico comercial e um lixivante produzido pela bactéria *Gluconobacter oxydans*, denominado pelos autores de biolixivante, o qual consistia principalmente em ácido glucônico contendo outros componentes. Os resultados encontrados por Antonick et al. (2019) mostraram que em concentrações molares de 220 mM, o biolixivante foi mais

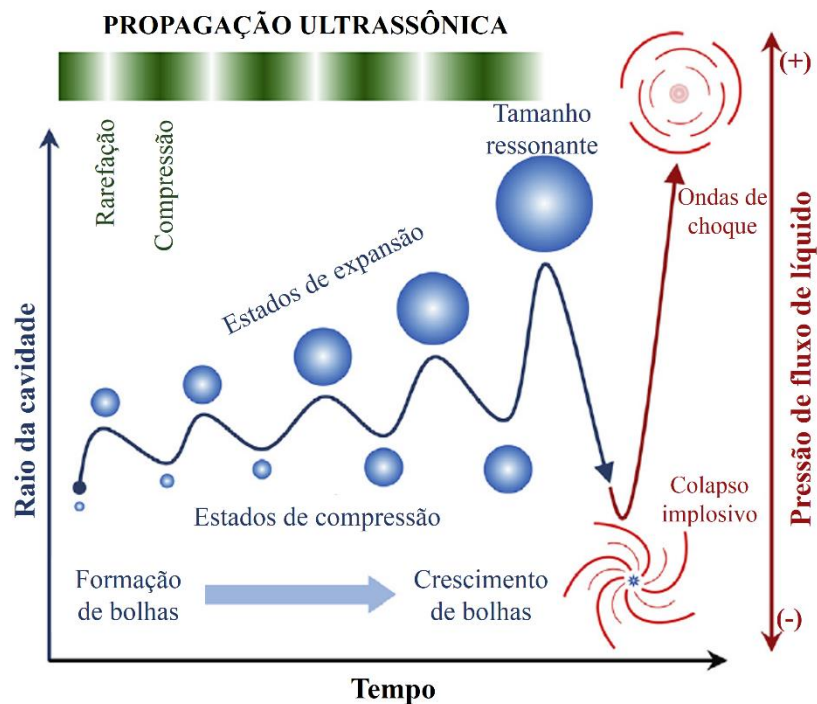
eficiente na extração dos REE individuais do que o ácido glucônico comercial e ácido fosfórico, mas menos eficiente que o ácido sulfúrico. O biolixivante apresentou maiores percentuais de lixiviação para cada REE estudado quando comparado ao ácido glucônico comercial, embora fosse composto principalmente por ácido glucônico. Além disso, Antonick et al. (2019) verificaram que, realizando os experimentos com os ácidos minerais no pH de 2,1 (pH esse que é característico das soluções de 220 mM do biolixivante e do ácido glucônico comercial), não ocorre a lixiviação dos REE. Segundo os autores, isso indica o papel da complexação para os ácidos orgânicos, uma vez que no pH de 2,1 esses foram capazes de promover a lixiviação dos REE (ANTONICK et al., 2019).

2.3.3 Extração por lixiviação assistida por ultrassom

O uso do ultrassom na operação de lixiviação é uma alternativa promissora para a intensificação da recuperação de REE a partir de fosfogesso (BEHERA et al., 2019; DIEHL et al., 2018; NI'AM et al., 2019; RYCHKOV et al., 2018; TUNSU; EKBERG; RETEGAN, 2014). O ultrassom (US) compreende as ondas sonoras que se propagam em frequências acima dos limites da audição humano, ou seja, superiores a 16 kHz (THOMPSON; DORAISWAMY, 1999). Os efeitos químicos causados pelo US em meio líquido resultam do processo de cavitação acústica, o qual envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas. Em meio líquido, a propagação das ondas ultrassônicas, assim como de todas as ondas sonoras, consiste de ciclos sucessivos de compressão e rarefação. Os ciclos de compressão exercem uma pressão positiva sobre as moléculas, aproximando-as entre si. Já os ciclos de rarefação exercem uma pressão negativa, afastando as moléculas umas das outras a uma distância maior que a inicial. Durante o ciclo de rarefação, pode ocorrer a formação de bolhas de cavitação desde que a pressão associada ao ciclo de rarefação seja maior do que as forças atrativas entre as moléculas do líquido. Durante a rarefação, os gases dissolvidos no líquido migram para o interior da bolha de cavitação provocando sua expansão. Esses gases não retornam completamente para o líquido durante a compressão. Conseqüentemente, ocorre um aumento considerável do tamanho da bolha de cavitação, a qual cresce progressivamente até atingir um tamanho crítico no qual não mais se sustenta e implode (ASHOKKUMAR et al., 2016; DE CASTRO; CAPOTE, 2007; FENG; BARBOSA-CÁNOVAS; WEISS, 2011; KEDRINSKII, 1997; KENTISH; ASHOKKUMAR, 2011; MASON; LORIMER, 2002; SUSLICK, 1989; SUSLICK et al., 1999). A implosão da bolha de cavitação gera pontos quentes (do inglês *hot spots*) localizados, com temperaturas da ordem de 5000 °C e pressão de

cerca de 2000 atm. As bolhas de cavitação também levam a formação ondas de choque, as quais são consideradas como pulsos de pressão líquida positiva com velocidade e pressão de até 4 km s^{-1} e 60 kbar na água, respectivamente (BUI; NGO; TRAN, 2018). A Figura 9 ilustra o formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas de cavitação e a formação de ondas de choque.

Figura 9 – Formação de cavitação acústica e de ondas de choque.



Fonte: Adaptado de Bui, Ngo e Tran (2018).

O colapso implosivo das bolhas de cavitação pode dar origem a efeitos químicos e efeitos físicos. As altas temperaturas e as drásticas mudanças de pressão decorrentes desse colapso podem gerar espécies radicais altamente reativas, que podem reagir com outras substâncias induzindo reações secundárias. No caso da água, essas espécies são radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$, que se recombina para produzir hidrogênio e peróxido de hidrogênio, de acordo com as Equações 6–9 (DE CASTRO; CAPOTE, 2007; CHEN; SHARMA; MUDHOO, 2011; KENTISH; ASHOKKUMAR, 2011):





Dentre os efeitos físicos causados pelo ultrassom, estão as já mencionadas ondas de choque, liberadas pelo colapso das bolhas de cavitação. No caso de sistemas heterogêneos, as ondas de choque levam a aceleração em alta velocidade das partículas sólidas umas contra as outras, levando a colisões que resultam na fragmentação dessas partículas. Outro efeito físico é o *streaming* acústico. Quando um feixe acústico se propaga através de um meio, esse meio responde com um fluxo contínuo, que é chamado de *streaming* acústico. Por final, quando o colapso de uma bolha de cavitação ocorre próximo à superfície do sólido, resulta em uma implosão assimétrica. Essa implosão assimétrica gera microjatos em alta velocidade direcionados para a superfície sólida, levando a sua erosão e formação de defeitos e rachaduras. Além disso, também pode ocorrer a redução do tamanho das partículas do sólido, levando ao aumento da área superficial (DE CASTRO; CAPOTE, 2007; CHEN; SHARMA; MUDHOO, 2011; KENTISH; ASHOKKUMAR, 2011).

Em geral, os efeitos de lixiviação do ultrassom são atribuídos principalmente aos efeitos físicos, que causam um contato mais efetivo entre o sólido e o agente de lixiviação e, conseqüentemente, levam a um aumento da eficiência de lixiviação (BEHERA et al., 2019; DIEHL et al., 2018). Alguns trabalhos na literatura tem utilizado os efeitos do US para o aprimoramento da lixiviação de REE a partir de diferentes fontes.

Diehl et al. (2018) investigaram a extração assistida por US de REE a partir de rochas carbonatíticas usando uma solução ácida diluída (3% v/v HNO₃ + 2% v/v HCl) como solução extratora. Os autores avaliaram o efeito de diferentes sistemas US (banho US, sonda US e sistema tipo *cup horn*) operando em diferentes frequências e potências, além do efeito da temperatura, tempo e amplitude ultrassônica, e verificaram que a maior eficiência, cerca de 82%, foi obtida usando a sonda US com frequência de 20 kHz e potência de 1500 W, nas condições de 70 °C, 15 minutos e 40% de amplitude. Segundo os autores, os efeitos da cavitação são mais pronunciados usando um sistema de alta potência (sonda ultrassônica 20 kHz/1500 W) o que leva, conseqüentemente, a uma maior eficiência de extração. Além disso, os autores verificaram que a eficiência de extração foi cerca de 20% superior a eficiência obtida usando agitação mecânica nas mesmas condições experimentais, o que comprova o

efeito do US na extração de REE a partir de rochas carbonatíficas. Dessa forma, os resultados apresentados pelos autores demonstraram a possibilidade do uso do US para melhorar a extração de REE a partir de rochas carbonatíficas, apresentando vantagens como curto tempo de extração, uso de soluções extratoras diluídas, baixa temperatura quando comparado à outras condições relatadas na literatura, entre outras (DIEHL et al., 2018).

Yin et al. (2018) estudaram a lixiviação de REE a partir do minério depositado por eluição da crosta desgastada usando $MgSO_4$ como agente de lixiviação e sonda US (frequência de 20–25 kHz e potência de 20–900 W) concomitantemente a agitação de 300 rpm. Os autores verificaram que, usando uma solução de $MgSO_4$ na concentração de 3% m/v e temperatura de 25 °C, a eficiência de lixiviação aumentou de cerca de 75%, quando realizada sem o uso de US, para cerca de 95% quando realizada com o uso de US com potência de 700 W. Além disso, foi verificado que a taxa de difusão foi mais rápida no tempo de 0 a 5 minutos para a lixiviação conduzida com o US quando comparada a lixiviação sem US, o que é devido à vigorosa agitação ultrassônica e consequente diminuição da espessura da camada de difusão. Em contrapartida, após 5 minutos houve um decréscimo na taxa de difusão e a máxima eficiência de lixiviação foi atingida no mesmo tempo (30 minutos) tanto para a lixiviação realizada com o uso de US como para a lixiviação realizada sem US. Os autores verificaram também o efeito da temperatura na lixiviação dos REE. Nesse sentido, houve um importante aumento da eficiência de lixiviação até a temperatura de 55 °C e, em temperaturas mais elevadas, o aumento na eficiência foi menor. Segundo os autores, a formação da cavitação acústica é favorável em temperaturas mais elevadas, o que pode levar ao aumento do efeito do US. No entanto, quando a temperatura é muito elevada, a pressão de vapor do ar no interior das bolhas de cavitação aumenta, o que enfraquece a cavitação devido ao efeito tampão causado pelo fechamento da bolha de ar. Além disso, foi verificado que o uso de potência de 700 W em comparação com o uso de potência de 300 W levou também ao aumento da eficiência de lixiviação, o que foi também atribuído ao aumento da intensidade da cavitação com o uso de maior potência. Quando a cavitação é mais intensa, pode ocorrer uma maior erosão da superfície das partículas devido aos microjatos mais energéticos. Por final, a caracterização do minério revelou uma redução no tamanho médio das partículas e uma superfície mais erodida após a lixiviação realizada com o uso de US (YIN et al., 2018).

O uso de US também tem sido investigado na lixiviação de REE a partir de resíduos eletrônicos. Toache-Pérez et al. (2022), por exemplo, investigaram a lixiviação dos REE Er e Gd (além de Sn e In) a partir de resíduos de telas LCD usando uma sonda ultrassônica com

frequência de 90 kHz e potência de 120 W. Como agente de lixiviação foi utilizada uma solução aquosa de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de pirofosfato de sódio, sendo adicionado peróxido de hidrogênio (3% v/v) como um agente de redução auxiliar. O uso do sistema US permitiu um aumento da eficiência de lixiviação de cerca de 5% para cerca de 10% para o Er e de cerca de 7% para cerca de 14% para o Gd. Além do mais, imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram alterações na morfologia e diminuição do tamanho das partículas do resíduo após o tratamento com US que, segundo os autores, são devido às colisões entre essas partículas causadas pelo efeito da cavitação e ondas de choque (TOACHE-PÉREZ et al., 2022). Já Behera et al. (2019) investigaram a lixiviação assistida por US de Nd a partir de resíduos de imã usando ácido acético como agente de lixiviação. Para a realização dos experimentos, foi utilizado um banho US com frequência de 40 kHz e potência ajustável de 0–120 W. Foi verificado que o US levou ao aumento da eficiência de lixiviação e também da taxa de lixiviação. Com uma solução de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e potência US de 90 W, uma eficiência de lixiviação de quase 100% foi atingida no tempo de 120 minutos. Por outro lado, a lixiviação convencional (sem US) levou a obtenção de uma eficiência de lixiviação de 90% em um tempo de contato de 240 minutos. Segundo os autores, esse aumento da taxa de lixiviação causado pelo US deve-se ao efeito de cavitação e, conseqüentemente, ao enfraquecimento da camada limite na interface sólido-líquido e na diminuição do tamanho das partículas, o que causa uma melhora nos processos de transferência de massa (BEHERA et al., 2019).

Para o caso do fosfogesso, o uso de US para o aprimoramento da lixiviação de REE ainda foi muito pouco explorado, sendo relatado, até o momento, apenas por Rychkov et al. (2018). Os autores verificaram que o tratamento de 40 g de fosfogesso com 300 mL de ácido sulfúrico (razão sólido/líquido de 1/7,5) em concentrações de 5 a 30 % levou a obtenção de eficiências de lixiviação entre 14 e 18% e que o uso simultâneo de tratamento de moagem, impacto ultrassônico e presença de resina permitiu o aumento da eficiência de lixiviação para valores de mais de 70%. Segundo os autores, a moagem leva à formação de defeitos na estrutura cristalina do fosfogesso, além do aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho de partícula. O impacto ultrassônico evita a agregação das partículas finas de fosfogesso, e também resulta em rachaduras tanto nas fases minerais de REE quanto na superfície do fosfogesso. Já o uso de uma resina de troca iônica permite a eliminação de íons de REE da solução, o que resulta em um aumento de gradiente de concentração, proporcionando a dissolução dos compostos de REE pouco solúveis. No entanto, o uso do US

de forma individual na lixiviação de REE levou a obtenção de valores de eficiência de apenas 29%, mesmo usando soluções de ácido sulfúrico de concentração elevada (20%) (RYCHKOV et al., 2018).

Dessa forma, tendo em vista a potencialidade dos efeitos do ultrassom (*hot spots*, ondas de choque, microjatos, *streaming* acústico) para a operação de lixiviação e que estes ainda foram muito pouco explorados para a recuperação de REE a partir de fosfogesso, torna-se relevante o desenvolvimento de investigações mais aprofundadas na área.

.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ARTIGO 1: NANOMINERALS ASSEMBLAGES AND HAZARDOUS ELEMENTS ASSESSMENT IN PHOSPHOGYPSUM FROM AN ABANDONED PHOSPHATE FERTILIZER INDUSTRY

O artigo a seguir foi publicado na revista *Chemosphere* (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127138>).

Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry

Sabrina F. Lütke^a; Marcos L. S. Oliveira^{b,c}; Luis F. O. Silva^{b,d}; Tito R. S. Cadaval Jr.^e; Guilherme L. Dotto^{a*}

^aChemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFMS, 1000 Roraima Avenue, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil.

^bDepartment of Civil and Environmental, Universidad de la Costa, CUC, Calle 58 # 55–66, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

^cIMED Southern College, 304– Passo Fundo – RS 99070–220, Brazil.

^dUniversity of the Rio do Sinos Valley, Av. Unisinos, 950 – Cristo Rei, RS, 93022–000, Brazil.

^eSchool of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande–FURG, km 8 Italia Avenue, 96203–900, Rio Grande, RS, Brazil.

Abstract

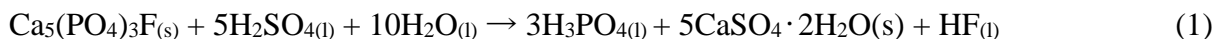
The present work investigates hazardous elements and nanomineralogical assemblages of phosphogypsum waste from an abandoned phosphate fertilizer industry located in Santa Catarina state (Brazil). Correlations between the chemical composition, nanominerals and ultrafine particles are discussed. Multifaceted physical–geochemical study provided a careful

understanding of the nanomineralogical assemblage of the phosphogypsum waste. The electron beam investigation revealed the presence of a number of hazardous elements in the ultrafine particles. Cr, Pb, Mn, Se, Sr and Zr, among others, were found in individual ultrafine particles and nanominerals in all studied samples. Besides that, rare earth elements were found in different concentration ranges, being Ce, La and Nd the rare earth elements found in the higher concentrations, above 900 mg kg⁻¹. The data supplied by this article are important to characterize the phosphogypsum waste, assessing the potential hazard to the environment and human health, and also, provides information to enable the designing of alternatives to manage this waste.

Keywords: Phosphogypsum; Ultrafine particles; Nanominerals; Hazardous elements.

1. Introduction

The increase in agricultural activities since 1950 has caused an increase in the demand and consumption of sulfur and phosphorous around the world. Consequently, to obtain benefit from pyrite in the coal, on July 16, 1969, through Decree–Law No 631, the Brazilian government decided to create the Catarinense Carbochemical Industry S/A (ICC), with operations in Imbituba city (Fig. 1) (Baruah et al., 2006). The overall processes conducted at the ICC plant generated a roasted pyrite ash waste and a phosphogypsum waste (PG; CaSO₄·2H₂O). The production of phosphate based fertilizers is realized from the processing of phosphate rocks by a method called “wet process”, in which sulfuric acid reacts with phosphate rocks to form phosphoric acid, according to Eq. (1) (Gasser et al., 2019; Silva et al., 2010).



It is estimated that five tons of PG are obtained for each ton of H₃PO₄ produced (Borges et al., 2013). However, through Resolution No. 109, on January 17, 1994, the Catarinense Carbochemical Industry S/A was closed (Oliveira et al., 2012). As consequence, the wastes generated from the processes still remain, stored in deposits situated near sensitive aquatic ecosystems, approximately 2 km from the Atlantic Ocean (Fig. 1).

Fig. 1 – Location of the abandoned Catarinense Carbochemical Industry S/A in Imbituba and the location of the (a) phosphogypsum and (b) mixed concentrated pyrite, iron and phosphogypsum waste piles.



PG valorization is the main way to manage this waste, reducing storage costs and minimizing the negative human health and environmental impacts caused by this material (Rutherford et al., 1994). The application of PG was tested in some agricultural segments (Takahashi et al., 2006; Tang et al., 2006). However, the hazardous potential of PG is recognized (Hentati et al., 2015). The United States Environmental Protection Agency (USEPA) classifies PG as low-level radioactive waste, recommending certain limits for its use in agriculture (Borges et al., 2013; USEPA, 1999). It has been described that one of the main complications of PG wastes is the emanation of ^{222}Rn from the alpha decay of ^{226}Ra (El-Didamony et al., 2013; USEPA, 1992). In addition, the presence of significant concentrations of impurities such P_2O_5 and F, as well as radioactive elements, organic substances, hazardous elements (HEs), ultrafine particles (UFP) and nanominerals may pose a potential danger to environment and human health (Silva et al., 2010). The environmental dangers of HEs in ecosystems linked with P fertilization are well known, and have been reported several times (Grant et al., 2013; Hartley et al., 2013; Jiao et al., 2012). Recently, there is an emerging concern regarding to the increase of HEs residues on soils (Hentati et al., 2015; López-Coto et al., 2014; Nisti et al., 2015; Oliveira et al., 2012). Despite that, very few studies in the current literature have focused on the occurrence of UFP and nanominerals from phosphogypsum wastes. Nanoparticles, which have a size range of approximately 1–100 nm, are of considerable concern in the context of the environment and human health (Boverhof et al., 2015). Nanoparticles are receiving importance mainly due to their increased reactivity in geologic systems and their ability to transport pollutants over long distances (Oliveira et al.,

2012, 2018b). The size of these particles is strongly linked with the region in the respiratory tract where they would be deposited (Silva et al., 2010).

The study discussed in this manuscript represents an initial investigation, aiming to evaluate the occurrence of UFP and nanominerals in the phosphogypsum waste from the abandoned plant in Santa Catarina state (Brazil), and the presence of HEs. Given the extent of PG generation, the information presented in this study may be useful in designing remediation strategies for PG storage and management around the world.

2. Experimental section

Sampling, processing and detailed characterization techniques were used in this work to scrutinize the PG waste composition from different viewpoints. All these procedures are detailed in the supplementary material.

3. Results and discussion

Produced dust, such as that arising from the abandoned fertilizer industry, can result in massive injections of UFP and nanominerals into the environment, exposing human health. The continuous inhalation of harmful dust may lead to oxidative stress, oxidative damage, acute pro-inflammatory response and damage to macromolecules such as lipids, proteins, carbohydrates and nucleic acids (Gasparotto et al., 2018). Ultrafine and nanoparticles enable heavy metals to penetrate deeper into the respiratory tract (Valavanidis et al., 2008). Since ultrafine and nanoparticles are more inflammogenic per mass dose when compared with larger-size particles, the inflammatory response observed for ultrafine and nanoparticles may be considerably higher (Utsunomiya et al., 2004). Considering the high risks, it is important not only to monitor the presence of UFP and nanominerals in the environment, but also, to understand their geochemical properties. The conventional methods to study the geochemistry of PG provide no information about the UFP and nanominerals. Consequently, these are sparsely reported in the literature. Since UFP and nanominerals are abundantly present in PG, in this study, high-spatial-resolution methods were used to obtain data of ultrafine-grained particles, providing information about the potential environmental and health risks. Investigations about nanoparticles in different materials using high-resolution methods have

already been reported in several studies, such as Oliveira et al. (2018a, 2018b), Saikia et al. (2018) and Sánchez-Peña et al. (2018).

The powder XRD and electron beam analysis of the PG samples revealed that the material is mainly composed by gypsum and brushite, with traces of quartz and, in some cases, anatase and others trace minerals (Table 1). HR-TEM/EDS coupled with SAED/MBD and FFT were applied to furnish specific identification of phases in Table 1, having near-identical chemical compositions. This enabled the distinction between anhydrite and gypsum, and Fe oxides like hematite, wustite, magnetite and maghemite. The multi-analytical combination of several techniques like XRD, FE-SEM, STEM-EDS mapping and HR-TEM was a good alternative for the identification of UFP and nanominerals in PG or similar materials.

Table 1 – PG mineralogy composition by a combination of (a) XRD, (b) FE-SEM/EDS and (c) HR-TEM/STEM/EDS/SEAD/MBD/FFT techniques.

	Phosphogypsum			
	PG-01	PG-02	PG-03	PG-04
Carbonates				
Ankerite, $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	a,b,c	a		a,b,c
Calcite, CaCO_3		a,c	c	b,c
Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	b,c		a,b,c	
Oxides and hydroxides				
Anatase, TiO_2	c	c	c	c
Cerianite, CeO_2		c	c	
Chromite FeCr_2O_4	c			
Goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$		b,c		a,c
Hematite, Fe_2O_3	a,b,c	a,c	a,c	a,c
Magnetite, Fe_3O_4		c	c	a,c
Rutile, TiO_2	c	c	c	b,c
Phosphates				
Brushite, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	a,b,c	c	a,b,c	b,c
Monazite, $(\text{Ce},\text{La},\text{Th},\text{Nd},\text{Y})\text{PO}_4$	b	b,c	b	
Silicates				

Quartz, SiO ₂		a,b,c		a,b,c
Illite, K _{1.5} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{1.5})O ₂₀ (OH) ₄		a,b,c		
Zircon, ZrSiO ₄	b		b	b
Sulphates				
Anglesite, PbSO ₄		c	c	C
Anhydrite, CaSO ₄	a,b,c			
Barite, BaSO ₄		b	b	b,c
Gypsum, CaSO ₄ ·2H ₂ O	a,b,c	a,b,c	a,b,c	a,b,c

The detected concentrations of the major, minor and trace elements in all samples studied, determined by ICP, are presented in Table 2. The large standard deviations of the mean values indicated that the concentration of the elements varies considerably (Table 2). It was found that the PG samples are composed mainly of Ca and S (Table 2), which is in agreement with its mineralogy. The amounts of these elements are close to the stoichiometric percentages of Ca and S in gypsum (23.3 and 18.6%, respectively). Minor percentages of Al, Fe, P and Ti are present, possibly associated with anatase and hematite phases. The higher concentrations of Ba and Sr in the PG samples associated with the abundant Ca concentration. All HEs detected by electron beam are concentrated in the ultrafine/nano size fraction. Abundant HEs and metalloids such as Cu, Co, Cr, La, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, S, Ti, Zr and Zn, at proportions of up to 5%, were shown in individual ultrafine/nanoparticles and nanominerals (see EDS). These elements seem to be bound to the nanominerals. Specifically, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Mg, Ti, and Zr-bearing particles are typically micron in size (0.9–40 µm) and irregular in form (Fig. 2). The geochemical composition and morphology of the UFP identified in the PG samples (Figs. 2 and 3) indicated the presence of aluminosilicate glass, ferrian spinel, quartz and hematite.

Table 2 – Chemical composition of the PG samples.

Phosphogypsum					
	PG-01	PG-02	PG-03	PG-04	Average value
%					
Al	0.16	0.18	0.12	0.11	0.14
Ca	28.82	24.32	24.21	24.85	25.55

Fe	0.52	0.65	0.72	0.64	0.63
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03
Na	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
P	0.28	0.32	0.35	0.62	0.39
S	17.8	17.38	17.67	17.25	17.52
Ti	0.31	0.4	0.27	0.32	0.33
mg kg⁻¹					
As	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ba	1537	1361.7	767.1	877.8	1135.9
Be	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	2546.4	2511	2462.3	2109.1	2407.2
Co	2	2.4	1.8	2.3	2.1
Cr	11.1	13.6	14.7	14.2	13.4
Cs	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	6.3	6.9	7.2	7.4	6.95
Dy	28.5	28.5	26.5	26.2	27.4
Er	7.5	7.6	7	6.7	7.2
Eu	25.6	25.9	23.7	24	24.8
Ga	10.9	10.4	10.2	9	10.1
Gd	115.8	116.5	107.2	107.1	111.6
Ge	2.1	2.1	2	1.9	2.0
Hf	6.3	6.8	5.7	6.7	6.4
Ho	3.8	3.8	3.5	3.4	3.6
La	990.5	980.2	923.7	921.1	953.9
Li	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Lu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Mn	179.7	214.7	173.7	205.2	193.3
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nb	310.2	381.4	601.2	583.2	469
Nd	1133.6	1144.6	1065.3	1069.4	1103.2
Ni	5.4	5.5	5.5	6.4	5.7
Pb	9	9.1	16	7.2	10.3
Pr	273	276.2	257.9	256.1	265.8
Rb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sc	2.8	3	2.6	3.1	2.9
Se	19.1	19.1	18.6	16.6	18.3
Sm	153.7	154.9	143.1	144.7	149.1
Sn	0.7	0.7	0.8	<0.1	0.55
Sr	5068.9	5029.5	4968	4884.9	4987.8
Ta	2.6	3.2	4	7.7	4.4
Tb	8.8	8.7	8.1	8.1	8.4
Th	70.4	71.1	67.2	68.2	69.2
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
U	4.4	4.4	4.1	4.4	4.3
V	6.9	8	8.8	9.2	8.2
W	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5
Y	104.8	105.3	93.7	90	98.4
Yb	2.8	2.9	2.6	2.4	2.7
Zn	<0.1	4.4	85.1	<0.01	22.3
Zr	310.1	336.3	302.8	359.7	327.2

Fig. 2 – Irregular Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Mg, Ti, and Zr-bearing particles.

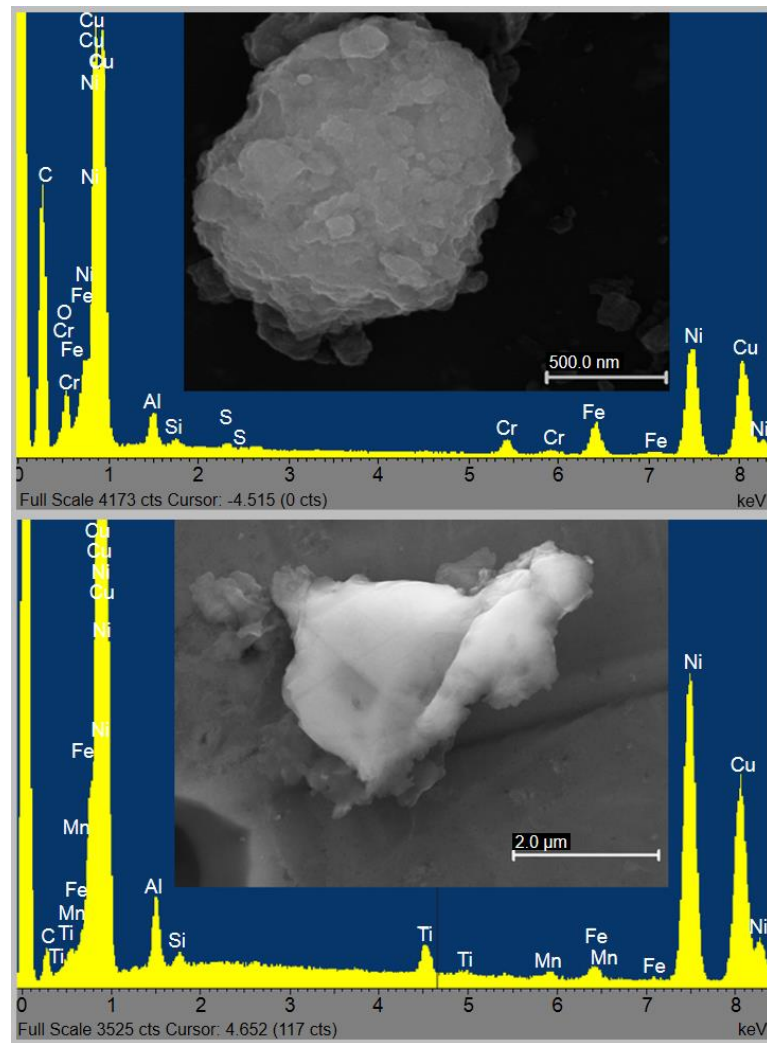
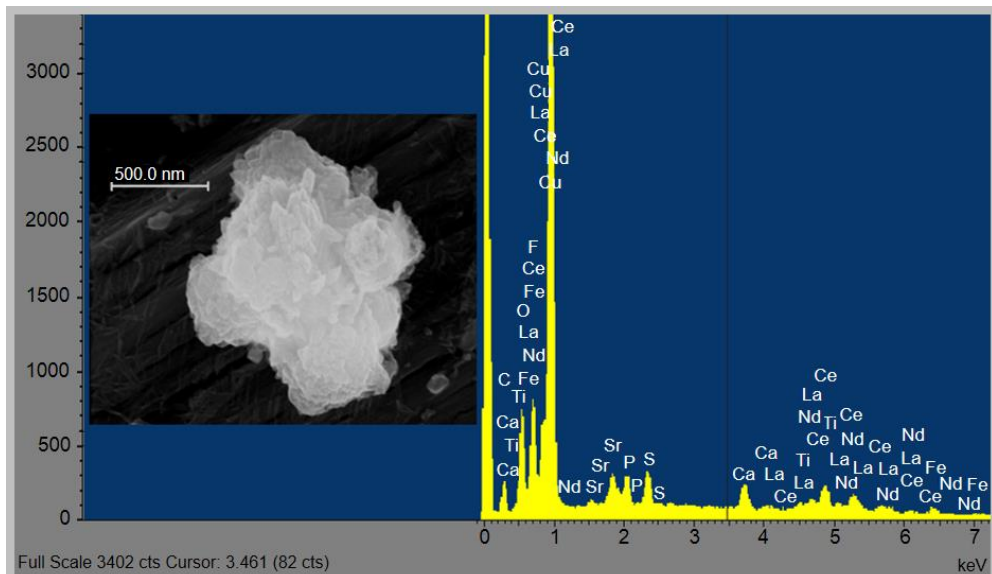
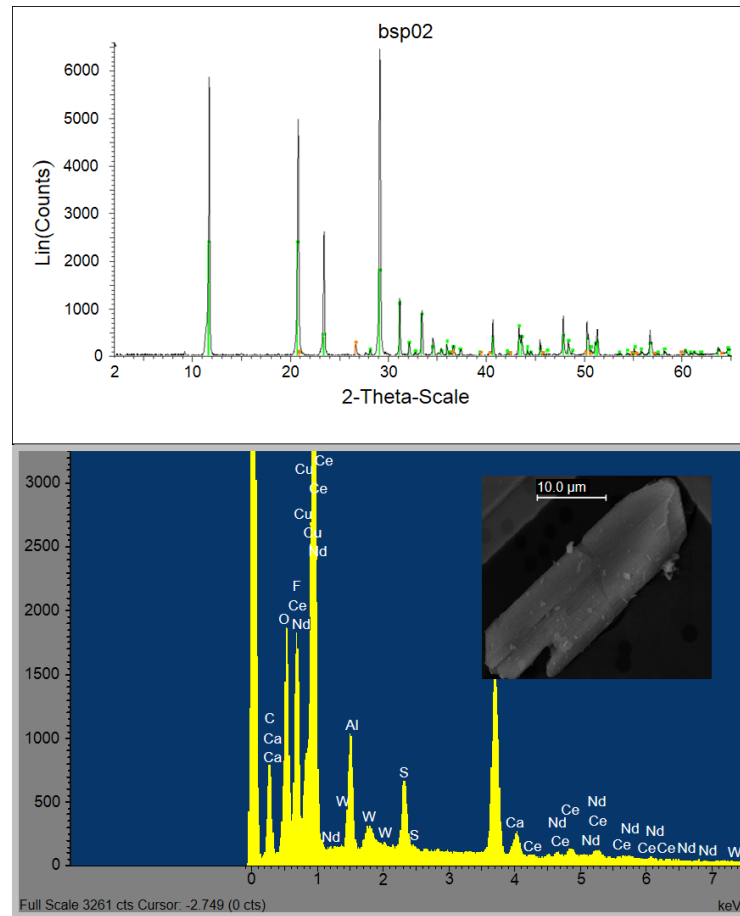


Fig. 3 – Typical monazite detected in the PG samples.



Aluminum correlates with Ba, Be, Ce, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, La, Nd, Pr, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Y, and Yb ($r = 0.73, 0.87, 0.96, 0.74, 0.97, 0.97, 0.96, 0.74, 0.97, 0.92, 0.97, 0.93, 0.98, 0.99, 0.78, 0.96, 0.85, 0.93, 0.94, 0.97$ and 0.97 , respectively) (Fig. 4). It seems probable that these correlations can be credited to relations in aluminum silicates composites as are detected by XRD and electron beam analysis. Rare earth elements (REEs) play an important role in the manufacturing of materials for a wide range of applications, including optical and electronic equipments, superconductors, electric power generation and storage facilities. In this study, the total REEs concentration in the PG samples is around 5000 mg kg^{-1} . La, Ce, Pr and Nd presented the highest concentrations (Table 2). The relatively high concentration of REEs and radionuclides in PG samples can be attributed to the occurrence of monazite (Fig. 3), xenotime and amorphous phases containing these elements. The incidence of REEs in a gypsum-based material can allow low-cost recovery, when compared with the recovery from silicate-rich coal combustion products previously reported by other authors (Seredin and Dai, 2012). This recovery can provide a basis for beneficial use of the PG residues at the Santa Catarina abandoned plant, notwithstanding that further evaluation of this possibility is beyond the scope of the present study.

Fig. 4 – Gypsum containing amorphous lanthanides particles and XRD pattern illustration.



4. Conclusions

It was evidenced the complexity of the chemical and mineralogical composition of UFP in PG waste from an abandoned phosphoric acid industry. Abundant HEs and metalloids such as Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, Se, S, Ti, Zn, and Zr, at proportions of up to 5% are present in individual UFP and nanominerals in all studied samples. Several rare earth elements were encountered in different concentration ranges. Ce, La and Nd were found in concentrations higher than 900 mg kg^{-1} , while Gd, Pr, Sm and Y were found in a concentration range between 100 and 300 mg g^{-1} . Other rare earth elements were found in concentrations up to 30 mg kg^{-1} . The results provided by this study showed that the PG from the abandoned plant has a higher pollution potential, since many HEs were found in the UFP. These HEs can be easily transferred for water or air, leading to environmental risks and toxicological risks for human beings. An alternative to solve this problem can be the use of

PG as a potential source of REEs elements. For this purpose, it is required the development of extraction and purification processes to recovery REEs from PG.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRedit authorship contribution statement

Sabrina F. Lütke: Conceptualization, Investigation, Resources, Writing - original draft. Marcos L.S. Oliveira: Conceptualization, Writing - review & editing. Luis F.O. Silva: Conceptualization, Methodology, Writing - original draft. Tito R.S. Cadaval: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing - original draft, Visualization. Guilherme L. Dotto: Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization, Writing - review & editing.

References

- Baruah, B.P., Saikia, B.K., Kotoky, P., Gangadhar Rao, P., 2006. Aqueous leaching on high sulfur sub-bituminous coals, in Assam, India. *Energy and Fuels* 20, 1550–1555.
- Borges, R.C., Ribeiro, F.C.A., Lauria, D. da C., Bernedo, A.V.B., 2013. Radioactive characterization of phosphogypsum from Imbituba, Brazil. *J. Environ. Radioact.* 126, 188–195.
- Boverhof, D.R., Bramante, C.M., Butala, J.H., Clancy, S.F., Lafranconi, W.M., West, J., Gordon, S.C., 2015. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 73, 137–150.
- El-Didamony, H., Gado, H.S., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., Attallah, M.F., 2013. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 596–602.
- Gasparotto, J., Chaves, P.R., da Boit Martinello, K., da Rosa-Siva, H.T., Bortolin, R.C., Silva, L.F.O., Rabelo, T.K., da Silva, J., da Silva, F.R., Nordin, A.P., Soares, K., Borges, M.S., Gelain, D.P., Moreira, J.C.F., 2018. Obese rats are more vulnerable to inflammation, genotoxicity and oxidative stress induced by coal dust inhalation than non-obese rats. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 165, 44–51.
- Gasser, M.S., Ismail, Z.H., Abu Elgoud, E.M., Abdel Hai, F., Ali, O.I., Aly, H.F., 2019. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *J.*

- Hazard. Mater. 378, 120762.
- Grant, C., Flaten, D., Tenuta, M., Malhi, S., Akinremi, W., 2013. The effect of rate and Cd concentration of repeated phosphate fertilizer applications on seed Cd concentration varies with crop type and environment. *Plant Soil* 372, 221–233.
- Hartley, T.N., Macdonald, A.J., McGrath, S.P., Zhao, F.-J., 2013. Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertiliser applications. *Environ. Pollut.* 180, 259–264.
- Hentati, O., Abrantes, N., Caetano, A.L., Bouguerra, S., Gonçalves, F., Römbke, J., Pereira, R., 2015. Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants. *J. Hazard. Mater.* 294, 80–89.
- Jiao, W., Chen, W., Chang, A.C., Page, A.L., 2012. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environ. Pollut.* 168, 44–53.
- López-Coto, I., Mas, J.L., Vargas, A., Bolívar, J.P., 2014. Studying radon exhalation rates variability from phosphogypsum piles in the SW of Spain. *J. Hazard. Mater.* 280, 464–471.
- Nisti, M.B., Saueia, C.R., Malheiro, L.H., Groppo, G.H., Mazzilli, B.P., 2015. Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum. *J. Environ. Radioact.* 144, 120–126.
- Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Pacheco, F., Teixeira, E.C., Schneider, I.L., Crissien, T.J., Pinto, D.C., Oyaga, R.M., Silva, L.F.O., 2018a. Multifaceted processes controlling the distribution of hazardous compounds in the spontaneous combustion of coal and the effect of these compounds on human health. *Environ. Res.* 160, 562–567.
- Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Schneider, I.L., Teixeira, E.C., Crissien Borrero, T.J., Silva, L.F.O., 2018b. Study of coal cleaning rejects by FIB and sample preparation for HR-TEM: Mineral surface chemistry and nanoparticle-aggregation control for health studies. *J. Clean. Prod.* 188, 662–669.
- Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Izquierdo, M., Sampaio, C.H., de Brum, I.A.S., Kautzmann, R.M., Sabedot, S., Querol, X., Silva, L.F.O., 2012. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci. Total Environ.* 430, 34–47.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Samek, R.A., 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci. Total Environ.* 149, 1–38.
- Saikia, B.K., Saikia, J., Rabha, S., Silva, L.F.O., Finkelman, R., 2018. Ambient nanoparticles/nanominerals and hazardous elements from coal combustion activity: Implications on energy challenges and health hazards. *Geosci. Front.* 9, 863–875.
- Sánchez-Peña, N.E., Narváez-Semanate, J.L., Pabón-Patiño, D., Fernández-Mera, J.E., Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Tutikian, B.F., Crissien, T.J., Pinto, D.C., Serrano, I.D., Ayala, C.I., Duarte, A.L., Ruiz, J.D., Silva, L.F.O., 2018. Chemical and nano-mineralogical study for determining potential uses of legal Colombian gold mine sludge: Experimental evidence. *Chemosphere* 191, 1048–1055.
- Seredin, V. V., Dai, S., 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides

- and yttrium. *Int. J. Coal Geol.* 94, 67–93.
- Silva, L.F.O., Hower, J.C., Izquierdo, M., Querol, X., 2010. Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogypsum of the fertilizer industry and implications on human exposure. *Sci. Total Environ.* 408, 5117–5122.
- Baruah, B.P., Saikia, B.K., Kotoky, P., Gangadhar Rao, P., 2006. Aqueous leaching on high sulfur sub-bituminous coals, in Assam, India. *Energy and Fuels* 20, 1550–1555.
- Borges, R.C., Ribeiro, F.C.A., Lauria, D. da C., Bernedo, A.V.B., 2013. Radioactive characterization of phosphogypsum from Imbituba, Brazil. *J. Environ. Radioact.* 126, 188–195.
- Boverhof, D.R., Bramante, C.M., Butala, J.H., Clancy, S.F., Lafranconi, W.M., West, J., Gordon, S.C., 2015. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 73, 137–150.
- El-Didamony, H., Gado, H.S., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., Attallah, M.F., 2013. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 596–602.
- Gasparotto, J., Chaves, P.R., da Boit Martinello, K., da Rosa-Siva, H.T., Bortolin, R.C., Silva, L.F.O., Rabelo, T.K., da Silva, J., da Silva, F.R., Nordin, A.P., Soares, K., Borges, M.S., Gelain, D.P., Moreira, J.C.F., 2018. Obese rats are more vulnerable to inflammation, genotoxicity and oxidative stress induced by coal dust inhalation than non-obese rats. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 165, 44–51.
- Gasser, M.S., Ismail, Z.H., Abu Elgoud, E.M., Abdel Hai, F., Ali, O.I., Aly, H.F., 2019. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *J. Hazard. Mater.* 378, 120762.
- Grant, C., Flaten, D., Tenuta, M., Malhi, S., Akinremi, W., 2013. The effect of rate and Cd concentration of repeated phosphate fertilizer applications on seed Cd concentration varies with crop type and environment. *Plant Soil* 372, 221–233.
- Hartley, T.N., Macdonald, A.J., McGrath, S.P., Zhao, F.-J., 2013. Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertiliser applications. *Environ. Pollut.* 180, 259–264.
- Hentati, O., Abrantes, N., Caetano, A.L., Bouguerra, S., Gonçalves, F., Römbke, J., Pereira, R., 2015. Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants. *J. Hazard. Mater.* 294, 80–89.
- Jiao, W., Chen, W., Chang, A.C., Page, A.L., 2012. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environ. Pollut.* 168, 44–53.
- López-Coto, I., Mas, J.L., Vargas, A., Bolívar, J.P., 2014. Studying radon exhalation rates variability from phosphogypsum piles in the SW of Spain. *J. Hazard. Mater.* 280, 464–471.
- Nisti, M.B., Saueia, C.R., Malheiro, L.H., Groppo, G.H., Mazzilli, B.P., 2015. Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum. *J. Environ. Radioact.* 144, 120–126.
- Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Pacheco, F., Teixeira, E.C., Schneider, I.L., Crissien, T.J.,

- Pinto, D.C., Oyaga, R.M., Silva, L.F.O., 2018a. Multifaceted processes controlling the distribution of hazardous compounds in the spontaneous combustion of coal and the effect of these compounds on human health. *Environ. Res.* 160, 562–567.
- Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Schneider, I.L., Teixeira, E.C., Crissien Borrero, T.J., Silva, L.F.O., 2018b. Study of coal cleaning rejects by FIB and sample preparation for HR-TEM: Mineral surface chemistry and nanoparticle-aggregation control for health studies. *J. Clean. Prod.* 188, 662–669.
- Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Izquierdo, M., Sampaio, C.H., de Brum, I.A.S., Kautzmann, R.M., Sabedot, S., Querol, X., Silva, L.F.O., 2012. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci. Total Environ.* 430, 34–47.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Samek, R.A., 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci. Total Environ.* 149, 1–38.
- Saikia, B.K., Saikia, J., Rabha, S., Silva, L.F.O., Finkelman, R., 2018. Ambient nanoparticles/nanominerals and hazardous elements from coal combustion activity: Implications on energy challenges and health hazards. *Geosci. Front.* 9, 863–875.
- Sánchez-Peña, N.E., Narváez-Semanate, J.L., Pabón-Patiño, D., Fernández-Mera, J.E., Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Tutikian, B.F., Crissien, T.J., Pinto, D.C., Serrano, I.D., Ayala, C.I., Duarte, A.L., Ruiz, J.D., Silva, L.F.O., 2018. Chemical and nanomineralogical study for determining potential uses of legal Colombian gold mine sludge: Experimental evidence. *Chemosphere* 191, 1048–1055.
- Seredin, V. V., Dai, S., 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *Int. J. Coal Geol.* 94, 67–93.
- Silva, L.F.O., Hower, J.C., Izquierdo, M., Querol, X., 2010. Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogypsum of the fertilizer industry and implications on human exposure. *Sci. Total Environ.* 408, 5117–5122.
- Takahashi, T., Ikeda, Y., Nakamura, H., Nanzyo, M., 2006. Efficiency of gypsum application to acid Andosols estimated using aluminum release rates and plant root growth. *Soil Sci. Plant Nutr.* 52, 584–592.
- Tang, Z., Lei, T., Yu, J., Shainberg, I., Mamedov, A.I., Ben-Hur, M., Levy, G.J., 2006. Runoff and interrill erosion in sodic soils treated with dry PAM and phosphogypsum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 679–690.
- USEPA, 1992. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants. Part 61. Subpart R, National Emission Standards for Radiation Emissions from phosphogypsum stacks, 57 FR, 233,317.
- USEPA, 1999. Background report on fertilizer use, contaminants and regulations. Office of Pollution, Prevention and Toxics. 747-R-98-003.
- Utsunomiya, S., Jensen, K.A., Keeler, G.J., Ewing, R.C., 2004. Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2289–2297.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne particulate matter and human health: Toxicological assessment and importance of size and composition of particles for

oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 26, 339–362.

Supplementary material

Sampling and processing of phosphogypsum

PG waste samples used in this work were obtained from an industrial plant located in Imbituba city, Santa Catarina, Brazil. A total of four PG samples were selected, developing field study during 2014 (June and December) and 2015 (February and March). The PG samples were collected using a polypropylene shovel and transferred to clean polypropylene bags. Then, the collected samples were oven-dried to constant weight at 40 °C for 36 h, homogenized and sieved through a 450 µm mesh. Subsequently, all subsamples were ground to pass through a 5 µm mesh for further investigation.

Detailed Analytical procedures

Sample digestion was performed following a two-step digestion method devised to retain volatile elements in dissolution (Querol et al., 1997). This method consisted of an HNO₃ hot extract followed by HF:HNO₃:HClO₄ acid digestion of the residue. The resulting solution was then analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for major and selected trace elements and by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for additional trace elements. The digestion of international reference materials (SARM-19) and blanks were also conducted following the same procedure to check the accuracy of the analytical and digestion methods. Analytical errors were estimated at <3% for most of the elements and around 10% for Cd, Mo and P.

The mineralogical components of the PG samples were detailed studied at the University of Santiago de Compostela, Galiza, Spain, on a Philips-type powder diffractometer fitted with Philips “PW1710” control unit, Vertical Philips “PW1820/00” goniometer, and FR590 Enraf Nonius generator. The equipment was prepared with a graphite diffracted-beam monochromator and copper radiation source ($\lambda(K\alpha_1)=1.5406\text{\AA}$), operating at 40 kV and 30 mA. The X-ray powder diffraction was collected by measuring the scintillation response to Cu-K α radiation versus the 2 θ value over a 2 θ range of 2-65, with a step size of 0.02°, and counting time of 3 s per step. Electron diffraction patterns of the crystalline phases were recorded in SAED (selected area electron diffraction) or MBD (micro-beam diffraction) mode, and the *d* spacings were compared to the International Center for Diffraction Data

(ICDD, 2015) inorganic compound powder diffraction file (PDF) database to identify the crystalline phases.

Microbeam investigations were conducted at University Center La Salle, Rio Grande do Sul, Brazil, following procedures established by (Silva et al., 2012a, 2012b) after methods by Giannuzzi et al. (1999). The equipment consists of a Dual Beam Focused Ion Beam (FIB) of FEI DualBeam™ Helios 600 Nanolab™ equipped with: 1/ a high-resolution Field Emission Gun (FEG) for SEM; 2/ multiple electron detectors for image acquisition, such as through-the-lens detector (TLD), an Everhart-Thornley detector (ETD), and a backscattered electron detector (BSED) for compositional information; and 3/ a high-resolution focused Ga⁺ ion beam to precisely select, slice, and image a specific region of the species of interest, with a spatial resolution within the 10 nm range.

High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) was carried out at the University of Vigo, Galiza, Spain. The PG sample was deposited onto a carbon support film on a Cu TEM grid. Geometrical aberrations were measured by HR-TEM and controlled to less than a $\pi/4$ phase shift of the incoming electron wave over the probe-defining aperture of 14.5 mrad. EDS spectra were recorded in TEM image mode and then quantified by the thin-foil method using ES Vision software to convert X-ray counts of each element into atomic or weight percentages.

References

- Giannuzzi, L.A., Prenitzer, B.I., Drown-Macdonald, J.L., Shofner, T.L., Brown, S.R., Irwin, R.B., Stevie, F.A., 1999. Electron microscopy sample preparation for the biological and physical sciences using focused ion beams. *J. Process Anal. Chem.* 4, 162–167.
- International Center for Diffraction Data (ICDD). <http://www.icdd.com>. Access: 20 March 2015.
- Querol, X., Whateley, M.K.G., Fernández-Turiel, J.L., Tuncali, E., 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. *Int. J. Coal Geol.* 33, 255–271.
- Silva, L.F.O., da Boit, K., Sampaio, C.H., Jasper, A., Andrade, M.L., Kostova, I.J., Waanders, F.B., Henke, K.R., Hower, J.C., 2012a. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure. *Sci. Total Environ.* 416, 513–526.
- Silva, L.F.O., Sampaio, C.H., Guedes, A., Vallejuelo, S.F.-O. de, Madariaga, J.M., 2012b. Multianalytical approaches to the characterisation of minerals associated with coals and the diagnosis of their potential risk by using combined instrumental microspectroscopic techniques and thermodynamic speciation. *Fuel* 94, 52–63.

3.2 ARTIGO 2: LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

O artigo a seguir foi publicado na revista *Chemosphere* (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134661>).

Leaching of rare earth elements from phosphogypsum

Sabrina F. Lütke^{1,2}, Marcos L. S. Oliveira³, Samuel R. Waechter², Luis F. O. Silva^{3*}, Tito R. S. Cadaval Jr.⁴, Fabio A. Duarte², Guilherme L. Dotto^{1**}

¹Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPA), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-7, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

²Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil.

³Department of Civil and Environmental, Universidad de La Costa, CUC, Calle 58 # 55–66, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

⁴School of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande–FURG, km 8 Italia Avenue, 96203–900, Rio Grande, RS, Brazil.

Abstract

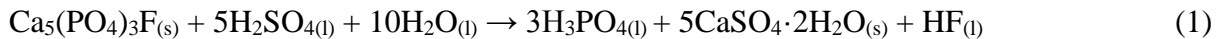
High amounts of phosphogypsum (PG) are generated in the production of phosphoric acid. Previous literature demonstrates that obtaining rare earth elements (REE) from PG is a promising alternative to managing this waste. However, the reported leaching efficiencies are low in most cases, or drastic leaching conditions are required. Therefore, this work aimed to study the leaching conditions of REE from PG to obtain high leaching efficiency values. Initially, a 2⁴ factorial experimental design investigated the factors that affect the conventional acid leaching of REE from PG (leaching acid (citric and sulfuric acid), solid/liquid ratio, acid concentration, and temperature). Better leaching efficiency values of the sum of all REE (62.0% and 89.7% for citric and sulfuric acid, respectively) were obtained using an acid concentration of 3 mol L⁻¹, solid/liquid ratio of 1/20 g mL⁻¹, and temperature of 80 °C. Subsequently, the experiments optimization, performed through a central composite rotational design, indicated that the maximum leaching efficiency was achieved using a sulfuric acid

concentration of 2.9 mol L⁻¹, solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹, and 55 °C. Under these conditions, the leaching efficiency of the sum of all REE was 90.0%. Leaching kinetics results showed that the equilibrium was reached in about 20 minutes for most REE. The mechanism investigation suggested that surface chemical reaction and diffusion through the boundary layer controlled the leaching.

Keywords: Rare earth elements; Phosphogypsum; Leaching; Reprocessing; Leaching kinetics.

1. Introduction

In the production of phosphoric acid, the processing of phosphate rocks by a method called the “wet process” (Equation 1) generates large amounts of phosphogypsum waste (PG) (Silva et al., 2020).



Phosphogypsum is mainly composed of gypsum (CaSO₄·2H₂O) containing considerable impurities concentrations such as P₂O₅, fluorides, small amounts of organic matter, and nanominerals containing radionuclides, REE, and several other hazardous elements (Silva et al., 2021, 2010). It is estimated that five tons of PG are generated for each ton of phosphoric acid produced (Calderón-Morales et al., 2021). It was reported that about 7 billion tons of PG have been produced worldwide to date, at an increased rate of over 150 million tons per year (Hammas-Nasri et al., 2019). Usually, this waste remains stored in large stockpiles in coastal areas, and it is estimated that there are currently 75 open-air deposits of PG in the world (Silva et al., 2021). Several approaches for managing PG have been investigated, such as its use for building mixes and products, in the cement industry and as a fertilizer in agriculture (Tsioka and Voudrias, 2020; Valkov et al., 2014). However, due to hazardous elements and radionuclides, PG is of environmental concern, which implies many restrictions on its use. Currently, only 15% of the PG generated is recycled (El-Didamony et al., 2013; Silva et al., 2021). This scenario has instigated the search for alternative approaches for reprocessing PG.

In this context, a promising alternative for reprocessing this waste is the recovery of REE (Rychkov et al., 2018; Silva et al., 2021) since about 70–85% of the REE present in the phosphate rock precipitate with the PG (Walawalkar et al., 2016). REE is a group of elements with similar chemical and physical properties, which includes the 15 lanthanides, Sc, and Y. These elements have been used in different technological applications, such as batteries, superconductors, optics, laser equipment, lighting, catalysis, magnets, among others (Jowitt et al., 2018). In 2010, the global demand for REE was estimated at 136,100 tons (Humphries, 2013). This demand has been sharply increasing, and five REEs (Y, Dy, Eu, Nd, and Tb) are recognized as critical rare earth elements (Al-Thyabat and Zhang, 2015a). Due to the global supply challenges, the recovery of REE from secondary sources, such as PG waste, turns out to be interesting. The average amount of REE in the PG waste is approximately 0.4% (Rychkov et al., 2018). This value is low when compared to some End-of-life products, such as old lamps and magnets, or to some common REE ore minerals, such as xenotime, bastnäsite, and monazite, which present average contents from 2 to 20% (Cánovas et al., 2019; Simandl, 2014; Walawalkar et al., 2016). Despite that, due to the high amounts of PG generated worldwide, the total amount of REE locked in this waste is very high. Therefore, PG can become an important secondary source of these elements (Cánovas et al., 2019; Walawalkar et al., 2016). Besides that, the recovery of REE from PG eliminates costs for mining and disintegration of natural raw minerals (Rychkov et al., 2018).

Some studies have been carried out focusing on conventional acid leaching of REE from PG under different conditions (Al-Thyabat and Zhang, 2015b; Cánovas et al., 2019; Hammas-Nasri et al., 2016; Liang et al., 2017; Lokshin et al., 2010; Rychkov et al., 2018; Walawalkar et al., 2016). Literature reports that nitric acid (HNO_3) leads to higher leaching efficiencies than sulfuric acid (H_2SO_4) (Preston et al., 1996; Walawalkar et al., 2016). However, H_2SO_4 is preferred due to economic reasons and is already available in the phosphoric acid plants, while HNO_3 would need an additional acid circulation (Hammas-Nasri et al., 2016; Valkov et al., 2014). In addition, a new trend for using organic acids instead of mineral acids is emerging. Organic acids are more favorable from the environmental point of view since they are easily degradable. In particular, citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) has shown to be promising for leaching REE from PG (Gasser et al., 2019).

Although there are some studies on the conventional leaching of REE from PG, the reported leaching efficiencies are low or hard conditions regarding acid concentration, temperature, and time are required. Therefore, studies seeking to maximize the leaching

efficiency are still missing. In addition, a few reports have compared the leaching efficiency using mineral and organic acids for the leaching of REE from PG (Antonick et al., 2019). Thus, this work scrutinized the conventional acid leaching of REE from a PG waste produced in a deactivated fertilizer plant located in Imbituba, Brazil. The main aims of this work were: i) investigation of the leaching conditions. In this step, the ability of sulfuric acid and citric acid to extract REE was evaluated; ii) optimization of the leaching conditions; iii) investigation of the kinetic behavior and leaching mechanism.

2. Experimental

2.1. Raw materials and reagents

The PG waste was collected in the deactivated Catarinense Carbochemical Industry S/A in Imbituba, Santa Catarina State, Brazil. Sample collection was carried out using a polypropylene shovel and transferred to clean polypropylene bags. Then the collected sample was washed with distilled water, dried until constant weight at 40 °C in an oven (TE-393/1, Tecnal, Brazil), homogenized, ground, and sieved, obtaining diameters smaller than 450 µm. The nanomineralogical assemblage of the PG sample was investigated by a combination of FE-SEM/EDS, XRD, and HR-TEM/EDS/SAED in previous work (Lütke et al., 2020), which demonstrated that this material consists dominantly of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and brushite ($\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), containing traces of quartz (SiO_2), anatase (TiO_2) and others trace minerals. In addition, the presence of abundant hazardous elements, radionuclides, and REE was also found in individual ultrafine particles and nanominerals of the PG sample (Lütke et al., 2020).

Sulfuric acid (99%) was obtained from Alphatec (Brazil). The citric acid (99.5%) was obtained from Proquímios (Brazil). Nitric acid (65%) and hydrochloric acid (37%), both obtained from Merck, were purified in a sub-boiling distillation system (duoPUR 2.01E, Milestone). Water used to prepare all the reference solutions and reagents was distilled, deionized, and purified in a Milli-Q system (Merck Millipore).

2.2. Determination of REE content in the PG waste

The determination of REE in the PG sample was performed after digestion in a microwave oven (Multiwave 3000[®], Anton Paar, Austria) equipped with eight high-pressure

quartz vessels with 80 mL of internal volume. The temperature and pressure were 280 °C and 80 bar, respectively. For sample digestion, about 200 mg of PG were added to the quartz vessels with 6 mL of inverse aqua regia (1.5 mL of HCl and 4.5 mL of HNO₃) and submitted to the following microwave irradiation program: i) ramp of 1000 W for 10 min; ii) hold for 20 min (1000 W); iii) 0 W for 20 min (cooling step). Digests were diluted with water up to 30 mL, and analytes concentration was determined using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) technique.

2.3. Leaching experiments

This work used sulfuric (H₂SO₄) and citric acid (C₆H₈O₇) in different concentrations as leaching agents to extract REE from PG. Based on a desired solid/liquid ratio, a predetermined amount of the PG was added to a 100 mL flask with 20 mL of the leaching agent. The mixtures were kept in a thermostatic bath (NI 1232, Nova Instruments, Brazil) at a constant temperature for 60 min, with a stirring rate of 400 rpm, ensuring the suspension of the solid. After leaching, the two phases were separated by centrifugation (LGI-DLC-802B, LGI Scientific, Brazil) at 4000 rpm for 10 min. All assays were performed in replicate ($n = 3$), and blank experiments were also performed. ICP-OES determined the REE concentration in the liquid phase (leaching solution).

The results were expressed as the leaching efficiency of the sum of all REE (LE , %) and were calculated according to Equation 2:

$$LE = \frac{\sum REE_L}{\sum REE_S} 100 \quad (2)$$

Where: $\sum REE_L$ is the sum of the masses (mg) of all REE present in the solution after the leaching, and $\sum REE_S$ is the sum of the masses (mg) of all REE present in the PG sample before the leaching.

2.4. Leaching optimization

The optimization of the leaching process was carried out in two steps. In the first step, a factorial experimental design 2⁴ with 16 experiments was employed (Box et al., 1978). The

independent variables were: leaching acid [*LA*, mineral acid (H_2SO_4) and organic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)], acid concentration (*AC*, 0.5 and 3 mol L^{-1}), solid/liquid ratio (*S/L*, 1/20 and 4/20 g mL^{-1}), and temperature (*T*, 25 and 80 °C). Table 1 shows the variables and levels studied in the factorial experimental design, and Table 2 shows the treatments according to the matrix. The second step was statistical optimization indeed. This step was performed through a CCRD (central composite rotational design) for three variables, including six axial points and three repetitions at the central point, totalizing 17 experiments (Box et al., 1978). Table 3 shows the variables and levels studied in the CCRD, and Table 4 shows the experimental assays according to the CCRD matrix. The *LE* was considered the response of the experimental designs.

Table 1 – Variables and levels of the factorial experimental design for the leaching of REE.

Variables	Code	Levels	
		-1	+1
Leaching acid	X_1	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	H_2SO_4
Acid concentration (mol L^{-1})	X_2	0.50	3.00
Solid/liquid ratio (g mL^{-1})	X_3	1.00/20	4.00/20
Temperature (°C)	X_4	25.0	80.0

Table 2 – Matrix of the factorial experimental design for the leaching of REE, in coded values (actual values), and the results of leaching efficiency.

Experiment	LA	AC (mol L ⁻¹)	S/L (g mL ⁻¹)	T (°C)	LE (%) ^a
1	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	-1 (0.50)	-1 (1.00/20)	-1 (25.0)	11.3 ± 0.6
2	+1 (H ₂ SO ₄)	-1 (0.50)	-1 (1.00/20)	-1 (25.0)	65.8 ± 3.7
3	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	+1 (3.00)	-1 (1.00/20)	-1 (25.0)	25.2 ± 1.3
4	+1 (H ₂ SO ₄)	+1 (3.00)	-1 (1.00/20)	-1 (25.0)	83.7 ± 4.2
5	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	-1 (0.50)	+1 (4.00/20)	-1 (25.0)	5.3 ± 0.3
6	+1 (H ₂ SO ₄)	-1 (0.50)	+1 (4.00/20)	-1 (25.0)	52.2 ± 2.9
7	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	+1 (3.00)	+1 (4.00/20)	-1 (25.0)	14.5 ± 0.8
8	+1 (H ₂ SO ₄)	+1 (3.00)	+1 (4.00/20)	-1 (25.0)	72.1 ± 3.6
9	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	-1 (0.50)	-1 (1.00/20)	+1 (80.0)	26.9 ± 1.4
10	+1 (H ₂ SO ₄)	-1 (0.50)	-1 (1.00/20)	+1 (80.0)	85.5 ± 4.6
11	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	+1 (3.00)	-1 (1.00/20)	+1 (80.0)	62.1 ± 3.2
12	+1 (H ₂ SO ₄)	+1 (3.00)	-1 (1.00/20)	+1 (80.0)	89.7 ± 5.7
13	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	-1 (0.50)	+1 (4.00/20)	+1 (80.0)	5.8 ± 0.3
14	+1 (H ₂ SO ₄)	-1 (0.50)	+1 (4.00/20)	+1 (80.0)	72.8 ± 3.8
15	-1 (C ₆ H ₈ O ₇)	+1 (3.00)	+1 (4.00/20)	+1 (80.0)	23.0 ± 1.2
16	+1 (H ₂ SO ₄)	+1 (3.00)	+1 (4.00/20)	+1 (80.0)	89.0 ± 4.7

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$). LA: leaching acid; AC: acid concentration; S/L: solid/liquid ratio; T: temperature; LE: leaching efficiency.

Table 3 – Variables and levels of the CCRD for the leaching of REE.

Variables	Code	Levels				
		- α	-1	0	+1	+ α
Acid concentration (mol L ⁻¹)	X_2	0.32	1.00	2.00	3.00	3.68
Solid/liquid ratio (g mL ⁻¹)	X_3	0.66/20	1.00/20	1.50/20	2.00/20	2.34/20
Temperature (°C)	X_4	24.8	35.0	50.0	65.0	75.2

Table 4 – Matrix of the CCRD for the leaching of REE, in coded values (actual values), and the results of leaching efficiency.

Exp	AC (mol L ⁻¹)	S/L (g mL ⁻¹)	T (°C)	LE (%) ^a
1	-1 (1.00)	-1 (1.00/20)	-1 (35.0)	81.2 ± 4.3
2	-1 (1.00)	-1 (1.00/20)	+1 (65.0)	89.0 ± 4.2
3	-1 (1.00)	+1 (2.00/20)	-1 (35.0)	75.5 ± 3.4
4	-1 (1.00)	+1 (2.00/20)	+1 (65.0)	88.1 ± 4.9
5	+1 (3.00)	-1 (1.00/20)	-1 (35.0)	92.1 ± 5.0
6	+1 (3.00)	-1 (1.00/20)	+1 (65.0)	91.9 ± 4.8
7	+1 (3.00)	+1 (2.00/20)	-1 (35.0)	87.0 ± 4.5
8	+1 (3.00)	+1 (2.00/20)	+1 (65.0)	89.1 ± 4.8
9	-α (0.32)	0 (1.50/20)	0 (50.0)	76.4 ± 4.1
10	+α (3.68)	0 (1.50/20)	0 (50.0)	89.5 ± 4.7
11	0 (2.00)	-α (0.66/20)	0 (50.0)	93.0 ± 4.9
12	0 (2.00)	+α (2.34/20)	0 (50.0)	91.4 ± 5.2
13	0 (2.00)	0 (1.50/20)	-α (24.8)	73.6 ± 4.0
14	0 (2.00)	0 (1.50/20)	+α (75.2)	88.5 ± 4.2
15	0 (2.00)	0 (1.50/20)	0 (50.0)	88.9 ± 4.6
16	0 (2.00)	0 (1.50/20)	0 (50.0)	88.5 ± 4.0
17	0 (2.00)	0 (1.50/20)	0 (50.0)	88.1 ± 4.8

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$). AC: acid concentration; S/L: solid/liquid ratio; T: temperature; LE: leaching efficiency.

The quadratic polynomial statistical model for the *LE* was represented according to Equation 3:

$$LE = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

Where: β_0 is the constant coefficient, β_i is the linear coefficient, β_{ij} is the interaction coefficient, β_{ii} is the quadratic coefficient, X_i and X_j are the coded values of the independent variables.

The results were analyzed using Statistic 7.0 software. The designs were randomly performed to minimize the effect of non-controlled variables. The calculation of the effects was performed using the residual error. The significance level was 95%. The analysis of variance (ANOVA) was applied, and the significance of the models was verified through the determination coefficient (R^2).

2.5. Leaching kinetics and mechanism

Experiments were performed under the optimized conditions for different contact times (0–180 min) to study the kinetics of the conventional acid leaching of REE from PG. Equation 4 (Geankoplis, 2003) was fitted to the experimental kinetic data for the leaching of each REE and the sum of all REE:

$$C_t = C_e(1 - \exp(-kt)) \quad (4)$$

Where: C_t is the concentration of each REE or the sum of the concentrations of all REE in the leaching solution at time t (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium concentration estimated for each REE or the sum of all REE (mg L^{-1}), and k is the kinetic rate of the model (min^{-1}). The kinetic parameters were estimated by nonlinear regression and evaluated according to Dotto et al. (2017).

In addition, to investigate the leaching mechanism, the shrinking core model was used (Levenspiel, 1999). Equation 5 and Equation 6 represent the leaching when the rate-controlling step is, respectively, the surface chemical reaction and the diffusion through the boundary layer:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_c t \quad (5)$$

$$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha) = k_d t \quad (6)$$

Where: α is the fraction leached at time t (min), k_a is the apparent rate constant for the surface chemical reaction (min^{-1}), and k_d is the apparent rate constant for diffusion through the boundary layer (min^{-1}).

2.6. ICP-OES analysis

The ICP-OES technique determined REE concentration in the leaching solutions. Details can be found in the Supplementary file.

3. Results and discussion

3.1. REE concentration in the PG sample

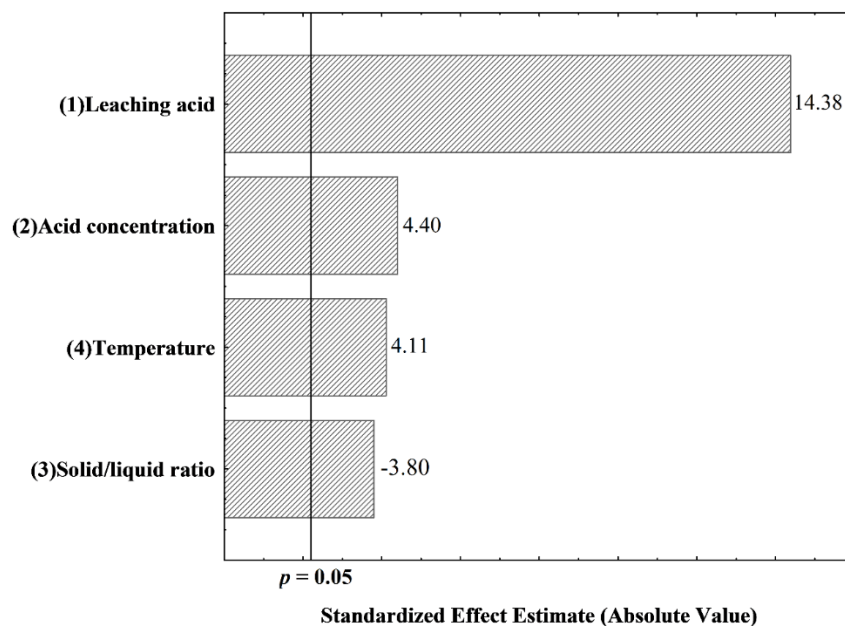
Phosphate rock is mainly composed of apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$], which contains significant concentrations of REE (Cánovas et al., 2018). Since Ca is easily substituted by REE, these elements are present within the lattice of apatite itself or in the associated monazite phase (REEPO_4) (Shivaramaiah et al., 2016). Therefore, these elements may be transferred to the PG, as evidenced by the high REE concentration (5162 mg kg^{-1}). The REE content found in the PG sample can be seen in Table S2. The most abundant element found in the PG sample was Ce (2415 mg kg^{-1}), followed by Nd (1154 mg kg^{-1}) and La (1082 mg kg^{-1}). The elements Gd, Pr, Sm, and Y ranged from 60 to 170 mg kg^{-1} . The other REEs were found in concentrations lower than 32 mg kg^{-1} .

Concerning the form of incorporation of the REE in the PG, some possibilities are: i) REE may be structurally incorporated in gypsum substituting Ca^{2+} ; ii) REE may be adsorbed on gypsum surface; iii) REE may precipitate as secondary phases (either amorphous or crystalline), which occur adsorbed on gypsum surface (Shivaramaiah et al., 2016). In this regard, it was demonstrated that the high REE concentration in the PG sample used in this study could be attributed to the xenotime, monazite, and amorphous phases containing these elements (Lütke et al., 2020). It is suggested that these phases occur adsorbed on the gypsum surface. This surface association implies that the REE should be relatively susceptible to leaching with aqueous chemical agents compared to when REE is incorporated into the crystal lattice (Antonick et al., 2019).

3.2. Effect of the leaching conditions

The experimental conditions according to the matrix of the factorial experimental design 2^4 and the respective results of leaching efficiency of the sum of all REE are shown in Table 2. The leaching efficiencies values of each REE are shown in Table S3. The highest leaching efficiency obtained using citric acid was 62.0% (experiment 11) and the highest leaching efficiency obtained using sulfuric acid was 89.7% (experiment 12). Experiments 11 and 12 were carried out with an acid concentration of 3 mol L^{-1} , solid/liquid ratio of $1/20 \text{ g mL}^{-1}$, and temperature of $80 \text{ }^\circ\text{C}$. The Pareto chart (Fig. 1) was used to verify how the variables of the leaching process affected the response (*LE*). Fig. 1 shows that the linear effects of all the study variables were significant at 95%.

Fig. 1 – Pareto chart of standardized effects for the variables of the factorial experimental design.



The leaching acid was the variable that most influenced the leaching efficiency (Fig. 1). Besides that, a positive effect was observed for this variable. It was verified that using sulfuric acid instead of citric acid leads to an increase in the response. Leaching REE from PG with mineral acids, like sulfuric acid, is relatively well covered in the literature (Cánovas et al., 2019; Hammas-Nasri et al., 2016; Ismail et al., 2015; Liang et al., 2017; Rychkov et al., 2018; Valkov et al., 2014; Walawalkar et al., 2016). Sulfuric acid leads to the dissolution of the phases that host the REE and causes the release of these elements. On the other hand, a

few reports in the literature report the leaching with organic acids, like citric acid (Gasser et al., 2019). In addition to providing acidity, which leads to the dissolution of the phases that host the REE, citric acid can cause the leaching through the complexation of these elements. Citric acid is a tridentate ligand, and it exists as H_3Cit , $\text{H}_2\text{Cit}^{1-}$, HCit^{2-} , and Cit^{3-} . REE are trivalent elements and have a high tendency to coordinate with citric acid in the form of Cit^{3-} to complete its valence (Gasser et al., 2019). Considering that citric acid presents a lower ability to dissolve the REE-rich phases than sulfuric acid, the promising leaching efficiency values found for citric acid indicate the role of complexation.

The acid concentration also presented a positive effect (Fig. 1). Increasing the acid concentration from 0.5 to 3 mol L⁻¹ led to increased leaching efficiency. The pH increase can affect the dissolution of the phases that host the REE and, consequently, can affect the release of these elements. Gasser et al. (2019) observed that using citric acid to leach lanthanides and trivalent Y from PG, increasing the acid concentration from 0.1 to 1 mol L⁻¹ led to increased leaching efficiency. However, the leaching efficiency decreased with a further increase in the acid concentration up to 3 mol L⁻¹ (Gasser et al., 2019). The authors explained that this decrease observed for higher acid concentrations could be related to the high tendency of the citric acid complexes with lanthanides to polymerize, forming insoluble species (Gasser et al., 2019). Nevertheless, in the present study, it is clear (Table 2) that the use of citric acid in the concentration of 3 mol L⁻¹ instead of 0.5 mol L⁻¹ increases the leaching efficiency. Regarding the use of sulfuric acid, Ismail et al. (2015) and Rychkov et al. (2018) also observed that the increase in the acid concentration led to an increase in the leaching efficiency of REE from PG.

The temperature increased the leaching efficiency (Fig. 1), showing a similar effect to the acid concentration. The increase in the leaching efficiency can be explained due to the increased dissolution of the REE-rich phases present in the PG sample at higher temperatures (Liang et al., 2017). Similar results were found in the current literature (Gasser et al., 2019; Walawalkar et al., 2016).

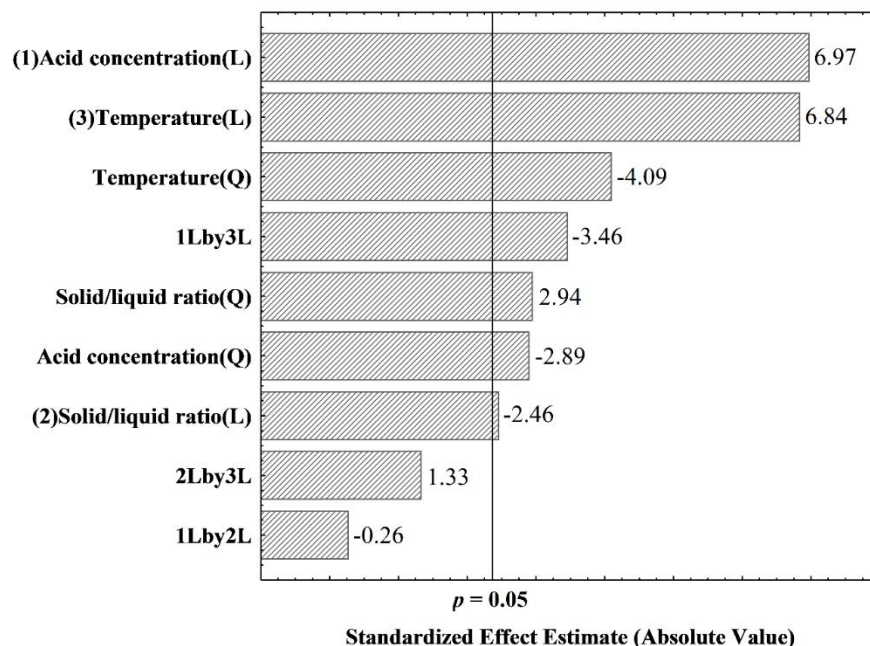
On the other hand, the solid/liquid ratio negatively affected the response; the increase in the solid/liquid ratio from 1/20 g mL⁻¹ to 4/20 g mL⁻¹ led to a decrease in the leaching efficiency (Fig. 1). The higher volume of the leaching agent in relation to the solid mass (lower solid/liquid ratio) may allow for higher dissolution. This trend was also observed by Gasser et al. (2019) and Walawalkar et al. (2016).

3.3. Optimization of the leaching conditions

Although the use of citric acid as a leaching agent for extracting REE from PG has been promising in this study, the use of sulfuric acid led to the achievement of considerably higher leaching efficiency values. Therefore, sulfuric acid was chosen as the leaching agent for further optimization experiments.

The experimental conditions according to the matrix of the CCRD and the respective results of leaching efficiency of the sum of all REE are shown in Table 4. The leaching efficiencies values of each REE are shown in Table S4. The Pareto chart of CCRD is shown in Fig. 2. The linear effects of the acid concentration and temperature were the factors that most affected the leaching efficiency. In addition, a positive linear effect was observed for both variables. On the other hand, the quadratic effects of the acid concentration and temperature were negative. The linear effect of the variable solid/liquid ratio was negative, and the quadratic effect of the variable solid/liquid ratio was positive. The quadratic polynomial statistical model, which represents the dependence of the leaching efficiency concerning the independent variables, is shown in Equation 5:

Fig. 2 – Pareto chart of standardized effects for the variables of the CCRD. (L): linear effects; (Q) quadratic effects; 1Lby2L: interaction between the linear effect of acid concentration and the linear effect of solid/liquid ratio; 1Lby3L: interaction between the linear effect of acid concentration and the linear effect of temperature; 2Lby3L: interaction between the linear effect of liquid/solid ratio and the linear effect of temperature.



$$LE = 88.39 + 7.08X_2 - 3.24X_2^2 - 2.50X_3 + 3.29X_3^2 + 6.94X_4 - 4.58X_4^2 - 4.59X_2X_4 \quad (5)$$

ANOVA was performed using the significant effects of the variables. The ANOVA results are shown in Table 5. The Fischer's F test indicated that the model was suitable to predict the leaching efficiency of REE from PG since the calculated F value was higher than the tabulated F value. Furthermore, the high value obtained for the coefficient of determination (0.9467) showed that the model was significant ($p < 0.05$).

Table 5 – Analysis of variance (ANOVA) for the statistical model.

Source of variation	Sum of Squares (SS)	Degrees of freedom (DF)	Mean Squares (MS)	$F_{\text{calculated}}^a$
Regression	518.09	7	74.01	21.39
Residue	31.12	9	3.46	
Total	549.21	16		
$F_{\text{tabulated}}^b$	3.23			
$F_{\text{calculated}}/F_{\text{tabulated}}$	6.62			
R^2	0.9467			

^a $F_{\text{calculated}} = SS_{\text{regression}}/MS_{\text{residue}}$

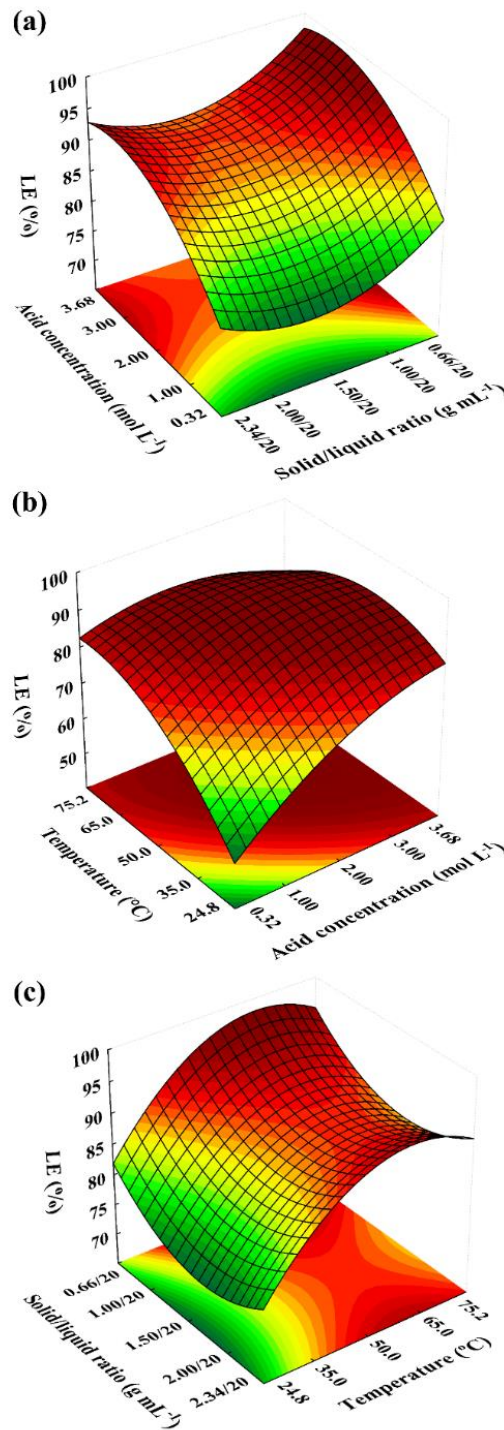
^b $F_{\text{tabulated}}$

The results predicted by the model showed that the maximum leaching efficiency value could be achieved under the following leaching conditions: sulfuric acid concentration of 2.9 mol L⁻¹, solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹, and temperature of 55 °C. Under these conditions, the predicted value of leaching efficiency was 90.2%. Experiments were performed under the optimized conditions to validate the optimization. The observed value of the leaching efficiency was 90.0%. As the predicted value was in good agreement with the observed value, the model was validated.

Then, the statistical model was used to generate the response surfaces. Fig. 3 (a–c) shows the leaching efficiency plots for a given pair of factors. It was possible to observe that the increase in the sulfuric acid concentration initially led to an increase in the leaching efficiency (Fig. 3 a and b). On the other hand, the leaching efficiency decreased at very high acid concentrations (Fig. 3 a and b). This trend can be explained since additional SO₄²⁻ in solution has an inverse effect on dissolution (Liang et al., 2017). The same behavior was

observed for the variable temperature. The leaching efficiency first increased with the temperature increase and then decreased with a further increase in temperature (Fig. 3 b and c). This behavior can be explained due to the decrease in the dissolution of the REE-rich phases at very high temperatures (Liang et al., 2017).

Fig. 3 – Response surfaces for (a) acid concentration and solid/liquid ratio, (b) acid concentration and temperature, (c) solid/liquid ratio and temperature.



Regarding the solid/liquid ratio, a decrease in the leaching efficiency was first observed with the increase in this variable (Fig. 3 a and c). Then, with a further increase in the solid/liquid ratio, an increase in the response was noticed (Fig. 3 a and c). However, from the model, the best condition was a solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹. In general, the increase in the volume of the leaching agent in relation to the solid mass (lower solid/liquid ratio) allows for higher dissolution, and, consequently, a higher leaching efficiency is obtained. Nevertheless, high solid/liquid ratios are favorable from the economic point of view (Walawalkar et al., 2016) and facilitate later extraction steps (Liang et al., 2017), which include concentration, purification, and separation (Opare et al., 2021).

Therefore, the intermediate conditions of sulfuric acid concentration, temperature, and solid/liquid ratio obtained from the model are favorable since they allow high leaching efficiency with simultaneous minimization of process costs.

The optimum leaching efficiency value found in this study (90.0%) was considerably higher than those found in several studies in the literature (Cánovas et al., 2019; Hammas-Nasri et al., 2016; Ismail et al., 2015; Liang et al., 2017; Rychkov et al., 2018; Walawalkar et al., 2016). Rychkov et al. (2018) studied the effect of the sulfuric acid concentration on REE leaching from phosphogypsum. They found that even at a high acid concentration (5 mol L⁻¹), the leaching efficiency did not exceed 30%. Walawalkar et al. (2016) compared the leaching efficiency of REE from phosphogypsum using three different acids. The leaching efficiencies using nitric, hydrochloric, and sulfuric acid were 57%, 51%, and 23%, respectively, under experimental conditions of 1.5 mol L⁻¹, solid/liquid ratio of 1/8, and 80 °C. Notably, the leaching efficiency using sulfuric acid found in the present study was higher even when compared to the values for nitric and hydrochloric acids found by Walawalkar et al. (2016). Therefore, the present study reached outstanding leaching efficiency value in moderate conditions compared to the literature.

3.4. Leaching kinetics and mechanism

The kinetic behavior was evaluated for the leaching of each REE and the sum of all REE present in the PG sample. The experiments were carried out under optimized conditions. The REE concentration in the leaching solution at time t (C_t) was obtained for different contact times (0–180 min). Fig. 4 shows the kinetic curves obtained. The results indicated that the leaching efficiency increased rapidly in the first few minutes, reaching the plateau (Fig. 4).

The fast kinetics observed for the leaching of REE can be attributed to the small particle size of the PG sample, which enabled the leaching acid to quickly penetrate the particles. A fast kinetic is very important from the economic point of view since it represents a lower cost of potential large-scale plants (Walawalkar et al., 2016). Equilibrium was reached in around 20 min for the sum of all REE and each REE, except Sc. For Sc, equilibrium was reached in approximately 90 min. According to Walawalkar et al. (2016), gypsum solubility limits the leaching efficiency of REE. When gypsum reaches its solubility limit, the remaining REE remains trapped within the undissolved PG particles, and the maximum leaching efficiency is reached (Walawalkar et al., 2016).

The kinetic parameters of the model given by Equation 4 are shown in Table 6. The fittedness of the model was explained by the high values of the determination coefficient (R^2) and adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) and the low values of average relative error (ARE). It is possible to observe that, except for Sc, the kinetic rate (k) of each REE was very similar. This behavior can be ascribed to REE having a similar ionic radius and physicochemical properties. Scandium showed slower kinetics ($k = 0.0970 \text{ min}^{-1}$). This element has a much smaller ionic radius than other REEs and, therefore, different chemical behavior.

Fig. 4 – Kinetic curves of the leaching of the sum of all REE and of each REE.

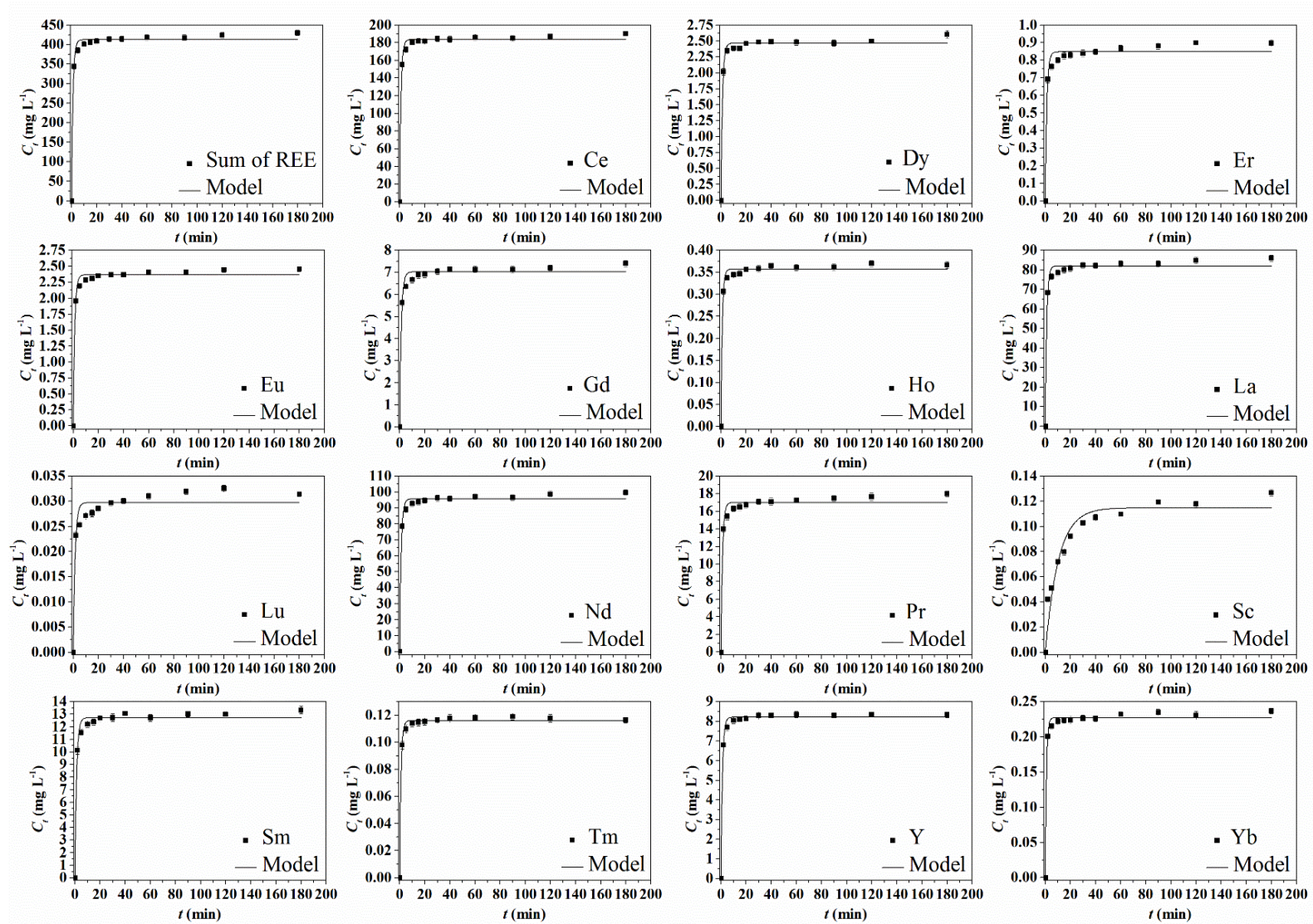


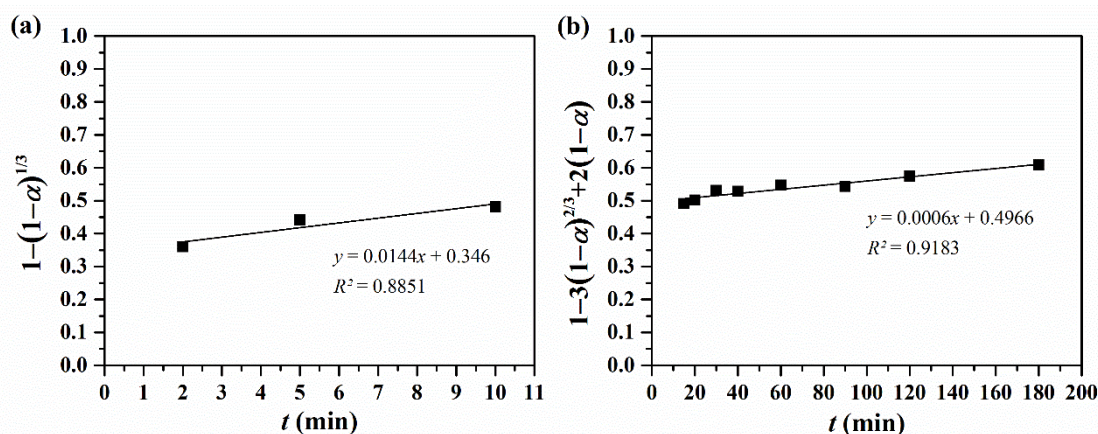
Table 6 – Kinetic parameters of the leaching of REE under the optimized conditions.

REE	C_e (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	R^2_{adj}	ARE (%)	$C_{e_{exp}}$ (mg L ⁻¹)
Sum of REE	412.7445	0.8660	0.9925	0.9918	1.87	429.7712
Ce	183.6476	0.9052	0.9946	0.9941	1.50	190.0665
Dy	2.4659	0.8318	0.9930	0.9923	1.64	2.6010
Er	0.8480	0.7975	0.9779	0.9757	3.40	0.8982
Eu	2.3652	0.8477	0.9906	0.9897	2.10	2.4566
Gd	7.0216	0.7619	0.9862	0.9848	2.64	7.4050
Ho	0.3573	0.9552	0.9920	0.9912	1.97	0.3668
La	81.9698	0.8682	0.9895	0.9885	2.27	86.0237
Lu	0.0297	0.6771	0.9500	0.9450	5.50	0.0314
Nd	95.6720	0.8291	0.9920	0.9912	1.95	99.6324
Pr	16.9965	0.8202	0.9836	0.9820	2.87	17.9919
Sc	0.1147	0.0970	0.9437	0.9381	9.53	0.1268
Sm	12.7230	0.7543	0.9878	0.9866	2.40	13.3400
Tm	0.1161	0.9041	0.9958	0.9954	1.38	0.1164
Y	8.2100	0.8554	0.9954	0.9949	1.54	8.3400
Yb	0.2273	1.0505	0.9925	0.9918	1.91	0.2370

The shrinking core model was adopted to investigate the leaching mechanisms. This model describes the leaching of non-porous particles with spherical geometry and assumes that the particle size remains constant while the particle core shrinks during the leaching (Brahim et al., 2022). The sum of all REE present in the PG sample was considered for modeling purposes since almost all REE (except Sc) presented a similar kinetic behavior. Considering that the leaching of REE from PG occurs in two steps, the surface chemical reaction model (Equation 5) was adjusted for up to 10 min, while the diffusion model (Equation 6) was adjusted from 10 min to the final leaching time (Kim et al., 2014; Malyshev et al., 2019). Fig. 5 shows the obtained

plots. Straight lines were obtained in both plots with acceptable R^2 values. These results suggest that a surface chemical reaction controlled the first few minutes of the leaching, while, from 10 min, the slow diffusion of the leaching agent through the boundary layer was the rate-controlling step.

Fig. 5 – Plots of the shrinking core model: (a) surface chemical reaction and (b) diffusion through the boundary layer.



4. Conclusions

This study investigated the conventional acid leaching of REE from PG waste obtained from the deactivated Catarinense Carbochemical Industry (Brazil). The results of the factorial experimental design showed that the use of sulfuric acid instead of citric acid, the increase in the acid concentration and temperature, and the decrease in the solid/liquid ratio led to an increase in the leaching efficiency. The optimization experiments indicated that the maximum leaching efficiency could be achieved with a sulfuric acid concentration of 2.9 mol L^{-1} , solid/liquid ratio of $1.7/20 \text{ g mL}^{-1}$, and temperature of $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Under these conditions, the leaching efficiency was 90.0%. The equilibrium was reached in around 20 min for the sum of all REE and each REE, except Sc. For this element, equilibrium was reached in approximately 90 minutes. Furthermore, it was proposed that at the beginning, the leaching was controlled by surface chemical reaction, followed by diffusion through the boundary layer.

High leaching efficiency was achieved using moderate acid concentration, temperature, and an adequate solid/liquid ratio. In addition, a relatively small leaching time was required.

Therefore, this paper contributes to developing enhanced and efficient leaching conditions for obtaining REE, which are crucial and high-value-added elements.

Author contribution statement

S. F. Lütke: Conceptualization, Investigation, Resources, Writing – original draft. M. L. S. Oliveira: Formal analysis. S. R. Waechter: Methodology, Formal analysis. L. F. O. Silva: Conceptualization, Methodology, Formal analysis. T. R. S. Cadaval Jr.: Conceptualization, Writing – review & editing. F. A. Duarte: Conceptualization, Writing – review & editing. G. L. Dotto: Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- Al-Thyabat, S., Zhang, P., 2015a. In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes. *Hydrometallurgy* 153, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.010>
- Al-Thyabat, S., Zhang, P., 2015b. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum. *Miner. Process. Extr. Metall.* 124, 143–150. <https://doi.org/10.1179/1743285515Y.0000000002>
- Antonick, P.J., Hu, Z., Fujita, Y., Reed, D.W., Das, G., Wu, L., Shivaramaiah, R., Kim, P., Eslamimanesh, A., Lencka, M.M., Jiao, Y., Anderko, A., Navrotsky, A., Riman, R.E., 2019. Bio- and mineral acid leaching of rare earth elements from synthetic phosphogypsum. *J. Chem. Thermodyn.* 132, 491–496. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.034>
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley & Sons, New York.
- Brahim, J.A., Hak, S.A., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R., Benhida, R., 2022. Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources. *Miner. Eng.* 177,

107351. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107351>

- Calderón-Morales, B.R.S., García-Martínez, A., Pineda, P., García-Tenório, R., 2021. Valorization of phosphogypsum in cement-based materials: Limits and potential in eco-efficient construction. *J. Build. Eng.* 44, 102506. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102506>
- Cánovas, C.R., Chapron, S., Arrachart, G., Pellet-Rostaing, S., 2019. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.* 219, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
- Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez López, R., Nieto, J.M., 2018. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. *Sci. Total Environ.* 618, 847–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>
- Dotto, G.L., Salau, N.P.G., Piccin, J.S., Cadaval Jr., T.R.S., Pinto, L.A. de A., 2017. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems, in: Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing, pp. 53–76. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- El-Didamony, H., Gado, H.S., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., Attallah, M.F., 2013. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.053>
- Gasser, M.S., Ismail, Z.H., Abu Elgoud, E.M., Abdel Hai, F., Ali, O.I., Aly, H.F., 2019. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *J. Hazard. Mater.* 378, 120762. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120762>
- Geankoplis, C.J., 2003. *Transport Processes and Separation Process Principles: Includes unit operations*, fourth. ed. Prentice Hall, New Jersey.
- Hammam-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., Barca, D., 2019. Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and Na₂CO₃ solutions. *Miner. Eng.* 132, 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.013>
- Hammam-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., Barca, D., 2016. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *Int. J. Miner. Process.* 149, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.011>
- Humphries, M., 2013. Rare earth elements: The global supply chain, *Rare Earth Minerals: Policies and Issues*. CRS Report for Congress.
- Ismail, Z.H., Atomic, E., Authority, E., Elgoud, E.M.A., Atomic, E., Authority, E., Aly, H.F., 2015. Leaching of Some Lanthanides from Phosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids. *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* 48, 37–50.
- Jowitt, S.M., Werner, T.T., Weng, Z., Mudd, G.M., 2018. Recycling of the rare earth elements. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- Kim, C.-J., Yoon, H.-S., Chung, K.W., Lee, J.-Y., Kim, S.-D., Shin, S.M., Lee, S.-J., Joe, A.-R.,

- Lee, S.-I., Yoo, S.-J., Kim, S.-H., 2014. Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element (REE) slag. *Hydrometallurgy* 146, 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.003>
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Liang, H., Zhang, P., Jin, Z., DePaoli, D., 2017. Rare earths recovery and gypsum upgrade from Florida phosphogypsum. *Miner. Metall. Process.* 34, 201–206. <https://doi.org/10.19150/mmp.7860>
- Lokshin, E.P., Tareeva, O.A., Elizarova, I.P., 2010. A study of the sulfuric acid leaching of rare-earth elements, phosphorus, and alkali metals from phosphodihydrate. *Russ. J. Appl. Chem.* 83, 958–964. <https://doi.org/10.1134/S1070427210060054>
- Lütke, S.F., Oliveira, M.L.S., Silva, L.F.O., Cadaval, T.R.S., Dotto, G.L., 2020. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry. *Chemosphere* 256, 127138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127138>
- Malyshev, A.S., Kirillov, S. V., Kirillov, E. V., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D. V., Rychkov, V.N., AIP, 2019. Influence of mechanoactivation on kinetics of REE leaching from phosphogypsum, in: *AIP Conference Proceedings*. Ekaterinburg, p. 020038. <https://doi.org/10.1063/1.5134189>
- Opore, E.O., Struhs, E., Mirkouei, A., 2021. A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143, 110917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110917>
- Preston, J.S., Cole, P.M., Craig, W.M., Feather, A.M., 1996. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product . Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 41, 1–19. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00051-H](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00051-H)
- Rychkov, V.N., Kirillov, E. V., Kirillov, S. V., Semenishchev, V.S., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D. V., Malyshev, A.S., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *J. Clean. Prod.* 196, 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114>
- Shivaramaiah, R., Lee, W., Navrotsky, A., Yu, D., Kim, P., Wu, H., Hu, Z., Riman, R., Anderko, A., 2016. Location and stability of europium in calcium sulfate and its relevance to rare earth recovery from phosphogypsum waste. *Am. Mineral.* 101, 1854–1861. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5684>
- Silva, L.F.O., Hower, J.C., Izquierdo, M., Querol, X., 2010. Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogypsum of the fertilizer industry and implications on human exposure. *Sci. Total Environ.* 408, 5117–5122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.023>
- Silva, L.F.O., Oliveira, M.L.S., Crissien, T.J., Santosh, M., Bolivar, J., Shao, L., Dotto, G.L., Gasparotto, J., Schindler, M., 2021. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. *Chemosphere* 286, 131513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131513>

- Simandl, G.J., 2014. Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. *Miner. Depos.* 49, 889–904. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0546-z>
- Tsioka, M., Voudrias, E.A., 2020. Comparison of alternative management methods for phosphogypsum waste using life cycle analysis. *J. Clean. Prod.* 266, 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121386>
- Valkov, A.V., Andreev, V.A., Anufrieva, A.V., Makaseev, Y.N., Bezrukova, S.A., Demyanenko, N.V., 2014. Phosphogypsum Technology with the Extraction of Valuable Components. *Procedia Chem.* 11, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.031>
- Walawalkar, M., Nichol, C.K., Azimi, G., 2016. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. *Hydrometallurgy* 166, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008>

Supplementary material

Determination of REE concentration

REE concentration in the samples was determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Germany) equipped with a double pass spray chamber and a cross-flow nebulizer. The operational conditions of the instrument are described in Table S1. Reference solutions (from 0.1 to 500 $\mu\text{g L}^{-1}$) were prepared by dilution of a multi-element stock solution containing 10 mg L^{-1} (Multielement Solution 1 CLMS-1, Spex Certiprep Inc, USA) in 5% HNO_3 (v/v). Argon (purity of 99.996%) obtained from White Martins-Praxair (Brazil) was used for plasma generation, nebulization, and auxiliary gas for the ICP-OES instrument.

Table S1 – Operational conditions for the REE determination by ICP-OES.

Parameters	ICP-OES
Radiofrequency power (W)	1400
Plasma gas flow rate (L min^{-1})	12
Auxiliary gas flow rate (L min^{-1})	1.0
Nebulizer gas flow rate (L min^{-1})	1.0
Wavelengths (nm)	Ce (418.660), Dy (353.170), Er (349.910), Eu (420.505), Gd (342.247), Ho (345.600), La (408.672), Lu (261.542), Nd (401.225), Pr (411.846), Sc (361.384), Sm (359.260), Tm (346.220), Y (371.030), and Yb (328.937)

Table S2 – REE concentration in the PG sample.

REE	Average concentration (mg kg⁻¹)	Standard deviation (mg kg⁻¹)
Ce	2415	157
Dy	32.4	2.2
Er	10.2	0.1
Eu	32.3	2.7
Gd	60.9	4.4
Ho	4.52	0.23
La	1083	59
Lu	0.32	0.03
Nd	1155	87
Pr	94.6	6.2
Sc	2.43	0.03
Sm	171	19
Tm	1.75	0.01
Y	96.6	6.5
Yb	2.13	0.03
Total	5162	346

Table S3 – Leaching efficiencies of each REE extracted in the experiments of the factorial experimental design.

Exp.	%														
	Ce ^a	Dy ^a	Er ^a	Eu ^a	Gd ^a	Ho ^a	La ^a	Lu ^a	Nd ^a	Pr ^a	Sc ^a	Sm ^a	Tm ^a	Y ^a	Yb ^a
1	11.2	14.4	16.7	11.6	12.8	19.3	11.2	16.8	11.0	7.8	6.6	10.4	17.6	19.2	23.3
	± 0.7	± 0.9	± 0.5	± 0.6	± 0.6	± 0.8	± 0.6	± 0.8	± 0.6	± 0.5	± 0.2	± 0.5	± 0.4	± 0.9	± 0.5
2	68.9	63.4	64.3	60.3	53.5	66.8	66.2	57.3	63.2	33.6	27.4	60.0	58.8	66.4	79.2
	± 4.7	± 3.9	± 2.9	± 3.7	± 2.6	± 3.7	± 3.2	± 2.7	± 3.0	± 1.6	± 0.9	± 2.1	± 2.6	± 1.50	± 3.0
3	26.2	26.3	26.6	22.5	21.7	31.4	25.1	25.6	24.4	15.0	12.0	22.0	28.3	29.3	36.1
	± 1.4	± 1.4	± 0.7	± 1.3	± 1.1	± 1.5	± 1.3	± 1.1	± 1.3	± 0.8	± 0.3	± 1.1	± 0.6	± 1.2	± 0.6
4	86.5	74.9	78.3	74.6	69.3	81.3	83.3	56.4	82.1	48.0	40.2	83.2	69.6	89.1	88.2
	± 5.2	± 4.3	± 3.7	± 4.6	± 3.0	± 4.8	± 3.5	± 2.9	± 3.7	± 2.3	± 1.4	± 3.4	± 2.4	± 2.6	± 3.1
5	5.1	7.9	9.0	6.0	6.7	9.8	5.2	13.6	5.4	4.2	3.4	5.1	7.3	11.3	15.3
	± 0.3	± 0.5	± 0.2	± 0.3	± 0.3	± 0.4	± 0.3	± 0.6	± 0.3	± 0.2	± 0.1	± 0.3	± 0.2	± 0.5	± 0.4
6	55.9	50.9	52.8	47.3	42.7	54.8	51.4	44.8	49.0	25.9	22.9	44.2	47.6	52.9	73.8
	± 3.7	± 3.0	± 3.1	± 2.5	± 2.4	± 3.4	± 2.4	± 2.0	± 2.4	± 1.4	± 1.1	± 1.8	± 1.1	± 2.2	± 2.4
7	15.1	16.1	17.0	13.6	12.7	20.8	13.9	19.5	14.1	10.4	7.5	12.9	15.7	18.7	25.9
	± 0.9	± 1.0	± 0.5	± 0.7	± 0.7	± 0.8	± 0.7	± 0.8	± 0.7	± 0.56	± 0.2	± 0.6	± 0.4	± 0.9	± 0.5
8	75.6	69.1	70.3	65.0	61.8	72.9	72.2	53.7	69.4	34.9	36.8	64.6	59.4	73.8	80.6

	± 4.4	± 4.1	± 3.3	± 4.0	± 3.0	± 3.4	± 3.5	± 2.3	± 2.9	± 1.8	± 1.2	± 2.7	± 1.2	± 2.3	± 2.8
9	25.3	34.9	39.0	30.6	37.0	39.7	26.0	48.6	27.9	26.7	27.2	28.3	32.5	51.1	50.9
	± 1.4	± 2.0	± 0.9	± 1.6	± 1.7	± 2.0	± 1.5	± 2.4	± 1.5	± 1.7	± 0.6	± 1.4	± 0.6	± 2.1	± 1.0
10	87.0	90.0	90.4	84.9	81.8	93.0	85.2	90.4	84.7	58.0	69.6	80.1	82.0	97.1	99.5
	± 6.0	± 6.2	± 2.1	± 4.9	± 4.4	± 5.9	± 4.7	± 5.6	± 5.1	± 3.7	± 2.1	± 5.2	± 1.7	± 3.9	± 1.6
11	62.1	63.2	67.7	61.3	61.4	66.6	61.6	57.3	62.7	46.1	46.2	59.6	55.8	79.0	78.3
	± 3.5	± 4.2	± 1.4	± 3.2	± 2.5	± 3.4	± 3.1	± 3.1	± 3.4	± 2.8	± 1.1	± 3.0	± 0.9	± 2.9	± 1.9
12	90.2	92.7	91.6	88.6	87.8	94.6	92.1	98.7	87.7	70.9	80.7	85.0	77.4	99.8	99.9
	± 6.6	± 6.3	± 2.3	± 5.8	± 4.8	± 5.4	± 4.5	± 7.0	± 6.2	± 4.3	± 2.3	± 6.1	± 1.5	± 4.3	± 1.4
13	4.8	12.2	16.0	8.3	11.0	13.7	5.0	25.0	6.2	8.6	8.8	6.7	11.4	18.4	26.6
	± 0.3	± 0.7	± 0.4	± 0.4	± 0.6	± 0.6	± 0.3	± 1.2	± 0.3	± 0.4	± 0.2	± 0.3	± 0.2	± 0.8	± 0.5
14	73.9	77.4	77.6	75.8	75.3	83.6	70.0	69.1	73.0	58.3	54.2	70.9	66.9	89.3	97.5
	± 4.4	± 5.2	± 3.0	± 4.7	± 3.6	± 4.3	± 3.6	± 4.0	± 3.5	± 3.1	± 1.5	± 3.0	± 2.2	± 3.1	± 3.2
15	22.7	29.8	34.0	25.4	28.3	38.6	20.7	35.8	23.8	22.3	18.9	23.3	24.6	39.4	46.7
	± 1.2	± 1.9	± 0.9	± 1.3	± 1.6	± 1.7	± 1.2	± 2.0	± 1.5	± 1.5	± 0.5	± 1.1	± 0.4	± 1.8	± 0.9
16	91.9	88.0	79.0	86.0	90.4	99.7	87.8	81.2	85.9	76.0	78.9	80.9	72.3	97.0	98.7
	± 5.5	± 5.7	± 2.1	± 5.2	± 5.4	± 5.1	± 4.3	± 4.5	± 4.8	± 3.5	± 2.0	± 3.7	± 1.6	± 3.7	± 3.3

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$).

Table S4 – Leaching efficiencies of each REE extracted in the experiments of the CCRD.

Exp.	%														
	Ce ^a	Dy ^a	Er ^a	Eu ^a	Gd ^a	Ho ^a	La ^a	Lu ^a	Nd ^a	Pr ^a	Sc ^a	Sm ^a	Tm ^a	Y ^a	Yb ^a
1	81.2 ± 5.1	79.8 ± 4.3	71.4 ± 1.4	76.6 ± 4.1	82.0 ± 4.0	77.4 ± 3.4	79.4 ± 3.9	60.0 ± 3.5	84.4 ± 4.5	73.2 ± 3.4	21.7 ± 0.5	77.8 ± 4.3	62.0 ± 1.0	88.7 ± 4.1	80.6 ± 1.4
2	89.0 ± 5.0	95.3 ± 6.3	81.1 ± 2.7	87.7 ± 4.6	92.8 ± 4.4	87.0 ± 4.8	84.9 ± 3.4	79.8 ± 4.9	92.2 ± 4.9	89.9 ± 5.2	60.1 ± 1.3	82.9 ± 5.6	69.2 ± 0.9	98.3 ± 3.3	89.9 ± 1.4
3	77.3 ± 4.2	73.2 ± 4.0	66.5 ± 1.6	70.5 ± 3.6	71.3 ± 3.4	72.0 ± 3.3	73.7 ± 2.4	57.9 ± 3.0	76.3 ± 3.4	68.2 ± 2.8	22.8 ± 0.6	68.6 ± 3.7	58.0 ± 0.7	81.1 ± 2.4	77.7 ± 1.3
4	88.2 ± 5.4	87.0 ± 5.6	79.2 ± 1.6	83.7 ± 5.3	88.7 ± 4.6	83.2 ± 4.5	85.8 ± 3.9	75.9 ± 3.9	90.5 ± 4.8	84.0 ± 4.3	60.1 ± 1.6	85.1 ± 5.1	67.2 ± 0.7	99.4 ± 4.1	88.3 ± 1.7
5	94.3 ± 6.1	87.0 ± 5.8	78.1 ± 2.1	84.2 ± 5.4	91.4 ± 4.7	82.6 ± 4.4	88.9 ± 4.1	69.8 ± 3.7	92.7 ± 4.9	85.4 ± 4.3	39.1 ± 1.0	86.7 ± 5.2	61.8 ± 0.8	100.0 ± 4.3	86.7 ± 1.6
6	92.6 ± 5.9	94.4 ± 6.6	84.5 ± 1.9	86.4 ± 5.4	92.2 ± 4.6	86.2 ± 4.3	89.8 ± 4.0	79.7 ± 4.2	93.3 ± 5.0	88.0 ± 5.1	69.4 ± 1.4	88.6 ± 5.5	66.4 ± 1.3	99.9 ± 4.2	90.9 ± 1.5
7	88.3 ± 5.7	82.8 ± 5.5	74.6 ± 1.7	79.6 ± 5.0	84.2 ± 4.9	78.6 ± 4.4	84.8 ± 4.0	63.0 ± 3.5	88.3 ± 4.6	80.8 ± 4.5	38.6 ± 0.8	82.4 ± 5.3	63.9 ± 0.9	94.2 ± 4.1	82.7 ± 1.1
8	88.7 ± 5.4	89.9 ± 6.0	80.8 ± 1.8	84.1 ± 5.4	89.0 ± 4.6	82.4 ± 4.4	88.2 ± 4.0	78.3 ± 4.6	90.9 ± 5.2	87.8 ± 4.7	70.1 ± 1.7	85.6 ± 5.2	66.7 ± 0.8	98.8 ± 4.0	87.7 ± 1.0

9	78.9 ± 4.8	79.7 ± 4.6	68.5 ± 1.6	72.5 ± 4.7	75.0 ± 3.9	72.3 ± 3.8	72.8 ± 3.4	60.7 ± 3.6	76.5 ± 4.0	68.9 ± 3.5	26.9 ± 0.7	70.8 ± 4.4	59.2 ± 0.8	85.9 ± 3.6	79.0 ± 0.8
10	90.3 ± 6.0	87.1 ± 5.6	78.8 ± 2.3	83.0 ± 5.5	88.2 ± 5.0	80.1 ± 4.6	87.8 ± 3.7	71.2 ± 3.6	90.0 ± 4.7	90.6 ± 4.6	69.4 ± 2.0	84.8 ± 5.1	64.0 ± 1.0	97.0 ± 3.9	85.9 ± 1.1
11	92.0 ± 6.4	88.3 ± 5.6	80.8 ± 2.3	87.4 ± 5.7	94.5 ± 5.4	84.9 ± 4.3	91.8 ± 3.8	75.0 ± 4.4	95.8 ± 4.9	94.1 ± 4.8	54.1 ± 1.2	89.3 ± 5.5	70.8 ± 1.0	100.0 ± 4.3	87.7 ± 1.2
12	91.9 ± 6.2	87.1 ± 5.4	77.5 ± 1.6	83.2 ± 5.2	89.1 ± 4.6	85.4 ± 4.9	89.2 ± 3.9	80.8 ± 4.2	94.5 ± 5.0	86.2 ± 4.8	54.9 ± 1.3	84.9 ± 5.3	67.1 ± 1.2	99.8 ± 4.6	89.7 ± 1.7
13	74.9 ± 4.7	74.8 ± 5.0	63.8 ± 1.5	66.7 ± 3.4	68.1 ± 3.2	66.5 ± 3.9	72.3 ± 3.1	57.2 ± 3.1	74.5 ± 4.3	68.0 ± 4.0	19.9 ± 0.4	68.2 ± 4.5	58.3 ± 0.7	78.0 ± 3.0	74.6 ± 0.8
14	88.2 ± 5.8	91.7 ± 5.7	81.4 ± 2.3	85.6 ± 3.7	89.5 ± 3.6	84.7 ± 5.3	87.5 ± 4.2	77.5 ± 4.2	90.4 ± 5.4	83.7 ± 4.5	74.8 ± 2.1	86.9 ± 5.9	66.2 ± 0.9	98.0 ± 3.5	89.7 ± 1.4
15	89.4 ± 5.9	88.3 ± 5.8	78.5 ± 1.7	84.2 ± 3.9	89.8 ± 3.7	81.3 ± 5.4	86.8 ± 3.6	71.8 ± 4.2	91.3 ± 5.9	81.2 ± 4.8	56.5 ± 1.5	84.5 ± 5.4	63.7 ± 0.8	98.5 ± 3.4	86.3 ± 1.4
16	87.6 ± 6.1	88.7 ± 6.1	79.0 ± 1.7	84.9 ± 4.5	87.2 ± 3.6	83.3 ± 5.3	87.0 ± 3.9	72.2 ± 4.4	92.5 ± 5.8	81.8 ± 4.4	52.5 ± 1.2	86.9 ± 5.6	65.3 ± 1.1	98.8 ± 3.8	86.2 ± 1.1
17	87.1 ± 6.5	89.0 ± 5.9	77.8 ± 1.6	83.8 ± 4.4	88.6 ± 3.6	80.7 ± 4.5	86.9 ± 3.9	70.0 ± 4.6	91.2 ± 5.6	84.4 ± 5.5	54.9 ± 1.7	87.2 ± 5.5	65.7 ± 1.0	98.0 ± 4.2	85.2 ± 0.6

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$).

3.3 ARTIGO 3: ULTRASOUND-ASSISTED LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

O artigo a seguir foi submetido à revista *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*.

Ultrasound-assisted leaching of rare earth elements from phosphogypsum

Sabrina F. Lütke^{1,2}, Diana Pinto³, Letícia Callegaro Brudi², Luis F. O. Silva^{3*}, Tito R. S. Cadaval Jr.⁴, Fabio A. Duarte², Guilherme L. Dotto^{1,5**}

¹Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPA), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-7, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil.

²Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria-UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

³Department of Civil and Environmental, Universidad de La Costa, CUC, Calle 58 # 55-66, Barranquilla, Atlántico, Colombia.

⁴School of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande-FURG, km 8 Italia Avenue, 96203-900, Rio Grande, RS, Brazil.

⁵Normandie Université, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, COBRA (UMR 6014), 27000 Evreux, France.

Abstract

Phosphogypsum (PG) has stood out as an alternative source of rare earth elements (REE) since it has a promising content and is generated in high amounts. Although the literature has already demonstrated the possibility of using leaching to recover REE from PG, the leaching efficiencies are generally relatively low, or drastic conditions are required. Ultrasound-assisted leaching is a promising alternative to overcome these problems, and has not been sufficiently explored. This work investigated the REE leaching from PG using an ultrasound probe system and optimized it through a central composite rotational design. The temperature of the system was maintained at around 40 °C. A leaching efficiency of 84% was obtained at

the optimized conditions of $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, the ultrasonic amplitude of 77%, and a pulse of 93.6%. The same leaching efficiency was not observed using conventional leaching with mechanical stirring (silent condition), around 68%. In addition, the kinetic study showed a considerable reduction in the leaching time with the assistance of ultrasound, reaching the equilibrium in about 20 min. The improvement in the REE leaching was attributed to the acoustic cavitation effects, which mainly led to a considerable reduction in the PG particle size, as demonstrated by SEM images. Overall, ultrasound proved to be a suitable alternative, allowing high REE recovery from PG with a diluted acid solution, low leaching time, and relatively low temperature, thus representing savings in reagents and energy.

Keywords: Rare earth elements; Phosphogypsum; Process intensification; Ultrasonic leaching; Waste valorization

1. Introduction

According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), rare earth elements (REE) are 17 elements with unique and similar physical and chemical properties. They include the elements of the lanthanide series (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) and the transition metals Y and Sc (IUPAC, 2005). The sequential filling of the f orbitals gives REE unique electronic, optical, luminescent, and magnetic properties; therefore, they are considered crucial elements (Atwood, 2012; Jowitt et al., 2018). The REE are mostly used in permanent magnets (e.g., motors, disk drives, disk drive motors, clean energy, magnetic resonance imaging), catalysis (e.g., catalytic converters, oil refineries, chemical process), ceramic, glass, and polishing (e.g., sensors/capacitors, refractories, UV resistant glass), among other uses (Balaram, 2019; Mancheri et al., 2019; Opare et al., 2021). In addition, the use of REE has also focused on climate-relevant issues. In this scenario, REEs are used in wind turbine generators, automobile catalytic converters, special alloys that allow vehicles to have reduced weight (contributing to the decrease in fuel consumption), glass with UV protection (contributing to the reduction of energy use in buildings), among others uses. Therefore, REEs are critical to achieving a carbon-free and sustainable global energy supply (Atwood, 2012; Zepf, 2013).

Regarding obtaining these elements, mainly three minerals are commercially processed: bastnaesite, monazite, and xenotime (Balaram, 2019). China is the largest holder

of the world's REE reserves, holding 33.33% of the reserves (Balaram, 2019). Besides that, China also has a monopoly on all aspects of the REE supply chain, including production, processing, consumption, and R&D (Voncken, 2016). Currently, China is responsible for almost 60% of the global production of REE (Lee and Dacass, 2022). China's REE market dominance has forced many countries to search for secondary sources of these elements, such as electronic and industrial wastes (Balaram, 2019; Jha et al., 2016). This strategy reduces the external dependence on these elements (Silva et al., 2021) and some of the environmental challenges associated with the mining and processing of REE, as they present a risk of environmental contamination if not managed properly (Jha et al., 2016). In this context, an industrial waste that can be a potential secondary source of REE is phosphogypsum (PG). This waste is formed in the production of phosphoric acid by processing phosphate rocks through the wet process method (Silva et al., 2010). Regarding its composition, PG is formed mainly of calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), containing several impurities, including an REE concentration of around 0.4% (Rychkov et al., 2018; Silva et al., 2021, 2010).

Given the high amounts of PG generated around the world (300 million tons per year) and the considerable amount of REE present in this waste, its use as a secondary source of these elements have already been explored in the literature (Cánovas et al., 2019; Hammas-Nasri et al., 2016; Ismail et al., 2015; Lambert et al., 2018; Liang et al., 2017; Rychkov et al., 2018; Walawalkar et al., 2016). These studies have demonstrated the feasibility of obtaining REE from PG through acid leaching. Despite that, the achieved leaching efficiencies are generally low or, when high, drastic leaching conditions are needed. Therefore, studies to improve the REE leaching efficiency from PG in mild conditions concerning temperature, time, and acid concentration are still relevant.

In this context, ultrasound (US) is a promising alternative for process intensification at mild operational conditions. The US effects on solid particles can contribute to the leaching by promoting a more effective contact between the solid and the leaching agent. The effects caused by the US (sound waves that propagate at frequencies higher than 16 kHz) in a liquid result from acoustic cavitation, which involves the formation, growth, and implosive collapse of bubbles, generating localized hot spots (Ashokkumar et al., 2016; Castro and Capote, 2007; Mason and Lorimer, 2002). In the presence of solids, when the cavitation phenomenon occurs close to the solid surface, it results in an asymmetrical implosion that generates microjets directed toward this surface, causing surface damage (Castro and Capote, 2007; Chen et al., 2011; Kentish and Ashokkumar, 2011). Besides, the shock waves produced by the bubbles

collapse, and acoustic streaming can reduce the particle size of the solid and, consequently, make it easier for the elements of interest to diffuse from the solid material (Bizzi et al., 2020). The US has already been investigated for the REE leaching from carbonatite rocks (Diehl et al., 2018), permanent magnet waste (Ni'am et al., 2019), fluorescent lamp waste (Tunsu et al., 2014), Nd from magnet waste (Behera et al., 2019), among others. Only Rychkov et al. (2018) investigated US-assisted leaching for the case of REE leaching from PG. The authors verified that the simultaneous use of milling treatment, ultrasonic impact, and ion exchange resin on the recovery of REE from PG allowed an increase in the leaching efficiency values from around 17% to more than 70% using sulfuric acid concentrations from 5% to 30%. The use of US individually in the leaching also led to an increase in the efficiency, but values of only 29% were reached even using high sulfuric acid concentration (20%) (Rychkov et al., 2018). Therefore, further investigations on the US-assisted leaching conditions are needed to better understand the process and the contribution of US to the REE leaching from PG.

Given those above, this work investigated the use of US-assisted leaching for improving the REE leaching from PG under mild operating conditions. An ultrasonic probe system was used, and the process was optimized regarding the sulfuric acid concentration, ultrasonic amplitude, and pulse. In addition, the kinetic behavior and the leaching mechanism were also investigated. Finally, the US effects on the PG particles were assessed through proper characterization techniques.

2. Experimental

2.1 Reagents

Sulfuric acid (99%, Alphatec, Brazil) was used as the leaching agent. Nitric acid (65%, Merck, Germany) and hydrochloric acid (37%, Merck, Germany) were purified in a sub-boiling distillation system (duoPUR 2.01E, Milestone) and were used in the PG decomposition for posterior analysis. Ultrapure water (Milli Q-system, 18.2 M Ω cm, Millipore, USA) was used to dilute the extracted solutions and prepare all the standard solutions. A multielement stock solution (Multielement Solution 1 CLMS-1, Spex Certiprep Inc, USA) containing 10 mg L⁻¹ of Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tm, Y, and Yb was used to prepare the standard solutions by dilution in 5% v/v HNO₃ in the range of

0.100–500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Argon (purity of 99.996%, White Martins-Praxair, Brazil) was used for plasma generation, nebulization, and auxiliary gas for analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-EOS).

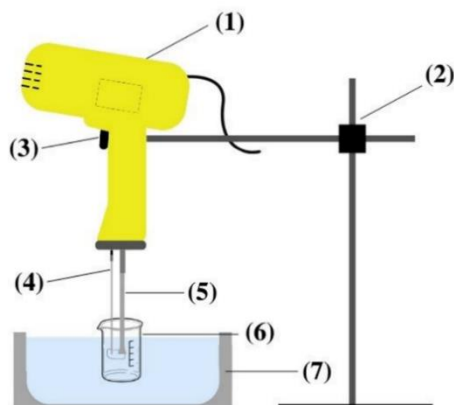
2.2. Phosphogypsum

The PG sample used in this study was obtained from the waste piles of the deactivated Catarinense Carbochemical Industry S/A (Santa Catarina, Brazil). Before the leaching experiments, the sample underwent a pre-treatment, which consisted of washing with distilled water, drying at 40 °C until constant weight, grinding and sieving, and obtaining particles with a diameter lower than 450 μm . The REE in the PG sample was determined using a method previously described (Lütke et al., 2022), and the concentration of each REE is shown in Table S1 of the Supplementary Material.

2.3. Ultrasound apparatus

For the US-assisted leaching investigations, a portable US probe was used (UP200Ht, Hielscher, Germany), which has a frequency of 26 kHz, nominal ultrasonic power of 200 W, variable ultrasonic amplitude, and adjustable pulse, equipped with a titanium probe (diameter of 7 mm and approximate length of 95 mm). The experiments were carried out in 100 mL glass Beakers immersed in a water bath for temperature control. Fig. 1 shows the experimental setup used.

Fig. 1 – Experimental setup of the US-assisted leaching.



- (1) Portable ultrasonic processor
- (2) Support
- (3) Activation trigger
- (4) Temperature probe
- (5) Ultrasonic probe
- (6) Beaker
- (7) Water bath

2.4. Ultrasonic-assisted leaching experiments

The US-assisted leaching process was developed using sulfuric acid as the leaching agent. Sulfuric acid is preferable to other acids, such as nitric and hydrochloric acid, for example, due to economic reasons since it is already available in phosphoric acid production plants (Valkov et al., 2014). The experiments were carried out using a solid/liquid ratio of 1.7/20 g/mL, which was determined as the optimal ratio in a previous study (Lütke et al., 2022).

The REE leaching from PG was studied using experimental design. First, a CCRD (central composite rotational design) was carried out for three variables that can potentially affect the leaching efficiency. The design consisted of 17 experiments, with eight factorial points, six axial points ($-\alpha$ and $+\alpha$), and three repetitions at the central point (Box et al., 1978). The independent variables were: acid concentration (AC ; X_1), ultrasonic amplitude (Amp ; X_2), and pulse (Pl ; X_3). Table 1 shows the variables and levels studied in the CCRD, and Table 2 shows the experimental assays according to the CCRD matrix.

Table 1 – Variables and levels of the CCRD for the US-assisted leaching.

Variables	Code	Levels				
		$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
Acid concentration (mol L ⁻¹)	X_1	0.014	0.150	0.350	0.550	0.686
Ultrasonic amplitude (%)	X_2	26.4	40.0	60.0	80.0	93.6
Pulse (%)	X_3	26.4	40.0	60.0	80.0	93.6

Table 2 – Matrix of the CCRD for the REE leaching, in coded values (actual values), and the results of leaching efficiency.

Exp	AC (mol L ⁻¹)	Amp (%)	PI (%)	LE (%) ^a
1	-1 (0.15)	-1 (40.0)	-1 (40.0)	32.4 ± 0.5
2	-1 (0.15)	-1 (40.0)	+1 (80.0)	37.1 ± 0.9
3	-1 (0.15)	+1 (80.0)	-1 (40.0)	36.8 ± 0.4
4	-1 (0.15)	+1 (80.0)	+1 (80.0)	45.9 ± 0.3
5	+1 (0.55)	-1 (40.0)	-1 (40.0)	67.0 ± 0.9
6	+1 (0.55)	-1 (40.0)	+1 (80.0)	73.3 ± 0.2
7	+1 (0.55)	+1 (80.0)	-1 (40.0)	73.5 ± 0.1
8	+1 (0.55)	+1 (80.0)	+1 (80.0)	78.5 ± 0.1
9	$-\alpha$ (0.014)	0 (60.0)	0 (60.0)	8.3 ± 0.1
10	$+\alpha$ (0.686)	0 (60.0)	0 (60.0)	80.9 ± 0.4
11	0 (0.35)	$-\alpha$ (26.4)	0 (60.0)	56.0 ± 0.8
12	0 (0.35)	$+\alpha$ (93.6)	0 (60.0)	62.0 ± 0.2
13	0 (0.35)	0 (60.0)	$-\alpha$ (26.4)	58.7 ± 0.5
14	0 (0.35)	0 (60.0)	$+\alpha$ (93.6)	72.1 ± 0.4
15	0 (0.35)	0 (60.0)	0 (60.0)	64.3 ± 0.8
16	0 (0.35)	0 (60.0)	0 (60.0)	70.1 ± 0.2
17	0 (0.35)	0 (60.0)	0 (60.0)	68.1 ± 1.7

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$). AC: acid concentration; Amp: ultrasonic amplitude; PI: pulse; LE: leaching efficiency.

For carrying out the CCRD experiments, the leaching time was initially set at 30 min. After this time, the leachate was separated from the residual PG using a centrifuge (LGI-DLC-802B, LGI Scientific, Brazil) at 4000 rpm for 10 min. ICP-OES then determined the REE concentration in the leachate. Finally, the leaching efficiency of the sum of all REE (LE , %), which was considered as the response of the CCRD, was calculated according to Equation 1:

$$LE = \frac{\sum REE_L}{\sum REE_S} 100 \quad (1)$$

Where: $\sum REE_L$ is the sum of the masses (mg) of all REE present in the leaching solution, and $\sum REE_S$ is the sum of the masses (mg) of all REE present in the PG sample before the leaching.

The assays were carried out in triplicate ($n = 3$), and blank tests were performed. The Statistica 7.0 software was used to analyze the experimental data, and the effects were calculated using the residual error. The results were expressed as quadratic polynomial statistical models. The analysis of variance (ANOVA) with a 95% significance level ($p < 0.05$) was applied.

2.5 Silent experiment

An experiment at silent condition (without the US) was carried out to evaluate the significance of the US for REE leaching. It used a thermostatic bath (NI 1232, Nova Instruments, Brazil) operating at 400 rpm. The experiment at silent condition was carried out under the optimal experimental conditions previously defined for the US-assisted leaching.

2.6. Kinetics investigation and leaching mechanism

The kinetic profiles of the US-assisted leaching and the leaching at silent conditions were obtained within a set time interval (0–60 min). Equation 2 (Geankoplis, 2003) was fitted to the experimental data to obtain more information on the kinetic behavior:

$$C_t = C_e (1 - \exp(-kt)) \quad (2)$$

Where: C_t is the REE concentration in the leaching solution at time t (mg L^{-1}), C_e is the estimated REE equilibrium concentration (mg L^{-1}), k is the kinetic rate of the model (min^{-1}), and t is time (min).

The kinetic parameters were estimated by nonlinear regression using the Statistica 7.0 software (Statsoft, USA), and the fit quality was assessed using the determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), and average relative error (ARE).

Concerning the leaching mechanism, and considering that PG is a non-porous particle with spherical geometry whose core shrinks during the leaching (Brahim et al., 2022), the shrinking core model was used to identify the rate-controlling step, whether it is the chemical reaction (Equation 3) or the diffusion through the solid product layer (Equation 4) (Levenspiel, 1999):

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_c t \quad (3)$$

$$1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha) = k_d t \quad (4)$$

Where: α is the fraction leached at time t (min), k_a is the apparent rate constant for a surface chemical reaction (min^{-1}), and k_d is the apparent rate constant for diffusion through the solid product layer (min^{-1}).

The shrinking core model fitting was performed by linear regression, and R^2 was used as an indicator of the fit quality.

2.7. Analytical procedure

The REE concentration was determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, Germany). The operational conditions of the instrument were: radiofrequency power of 1400 W, plasma gas flow rate of 12 L min^{-1} , auxiliary gas flow rate of 1.0 L min^{-1} , and nebulizer gas flow rate of 1.0 L min^{-1} .

2.8. Gypsum crystalline structure and morphology characterization

Characterization analyses were carried out before and after the leaching experiments to investigate the US effects on the PG particles. Possible modifications in the crystalline gypsum structure were investigated by powder X-ray diffraction (XRD) using a diffractometer (Rigaku, Miniflex 300, Japan) equipped with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) with 30 kV and 10 mA. The diffractograms were recorded at angles from 5 to 100°, using Step mode with a scan speed of 0.5 s e scan step of 0.03°. In addition, the surface morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM) (Tescan, VEGA3, Czech Republic).

3. Results and discussion

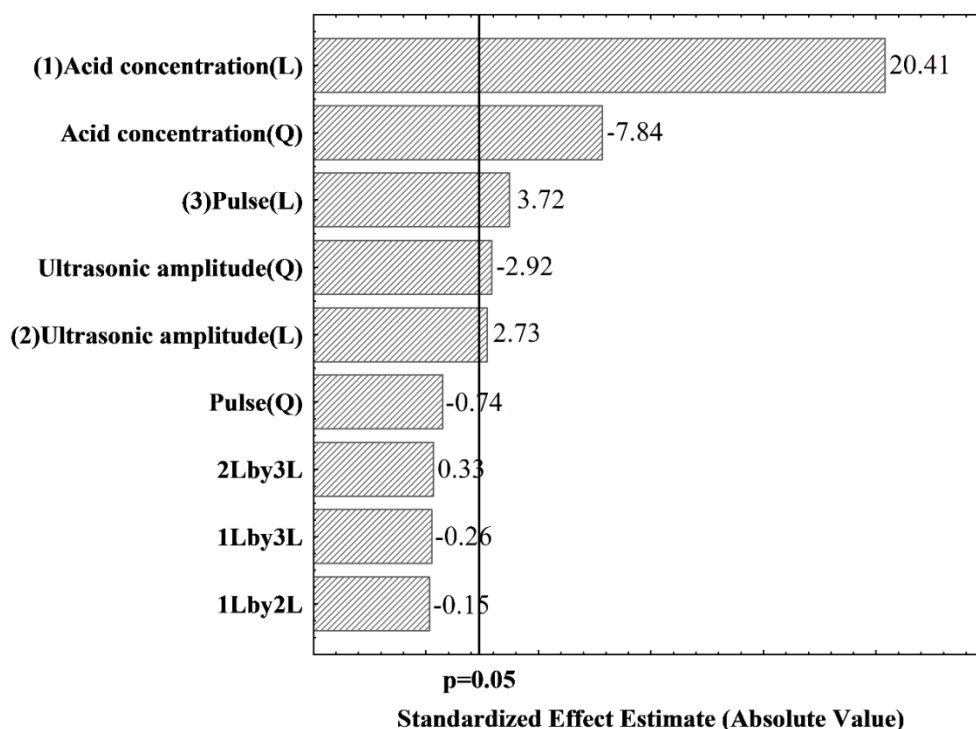
3.1. Ultrasonic-assisted leaching

The REE leaching from PG was evaluated using an ultrasonic probe system to increase efficiency under mild conditions. US probes are known to provide high values of acoustic energy, promoting a more effective mass transfer (Bizzi et al., 2020). Therefore, the US probe system is expected to improve the leaching efficiencies under mild conditions. Aiming to verify how the variables acid concentration (*AC*, 0.014–0.686 mol L⁻¹), ultrasonic amplitude (*Amp*, 26.4–93.6%), and pulse (*Pl*, 26.4–93.6%) affect the REE leaching efficiency, a CCRD was carried out. The US probe system used in this study did not allow temperature variation. Therefore, a water bath was used to avoid overheating the medium. The temperature was monitored using a temperature probe every 1 minute, and the temperature profiles obtained for each of the experiments of the CCRD are shown in Fig. S1. As can be seen, in the first 5 min, there was an increase in temperature until a plateau was reached. The final temperature ranged from about 33 °C to about 42 °C, depending mainly on each experiment's ultrasonic amplitude and pulse conditions.

The results of the leaching efficiency of the sum of all REE for the experimental conditions of the CCRD are shown in Table 2. Leaching efficiencies of the sum of all REE ranged from 8 to 80% of the total REE. The leaching efficiency values of each REE are shown in Table S2. It is possible to observe that, in general, the leaching efficiencies were similar for all REEs without any selective leaching. However, Sc was an exception, exhibiting slightly lower leaching efficiencies.

The statistical significance of the linear and quadratic terms of the variables and the interaction between the variables can be observed in the standardized Pareto chart (Fig. 2), with a confidence level of 95% ($p < 0.05$). It was possible to observe that the linear and quadratic effects of the acid concentration were the factors that most influenced the leaching efficiency. Furthermore, the linear effect of the acid concentration was positive, whereas the quadratic effect was negative. The linear effect of the variables ultrasonic amplitude and pulse were positive, and both showed a similar effect on the response. On the other hand, a negative quadratic effect was observed for the variable ultrasonic amplitude. The quadratic effect of the variable pulse, as well as the interaction effects, did not significantly influence the response. The non-significant effects were, therefore, removed from the analysis, and Equation 5 shows the obtained quadratic polynomial statistical model, which predicts the leaching efficiency (LE , %) as a function of the acid concentration (X_1), ultrasonic amplitude (X_2), and pulse (X_3):

Fig. 2 – Pareto chart of standardized effects for the variables of the CCRD for the US-assisted leaching.

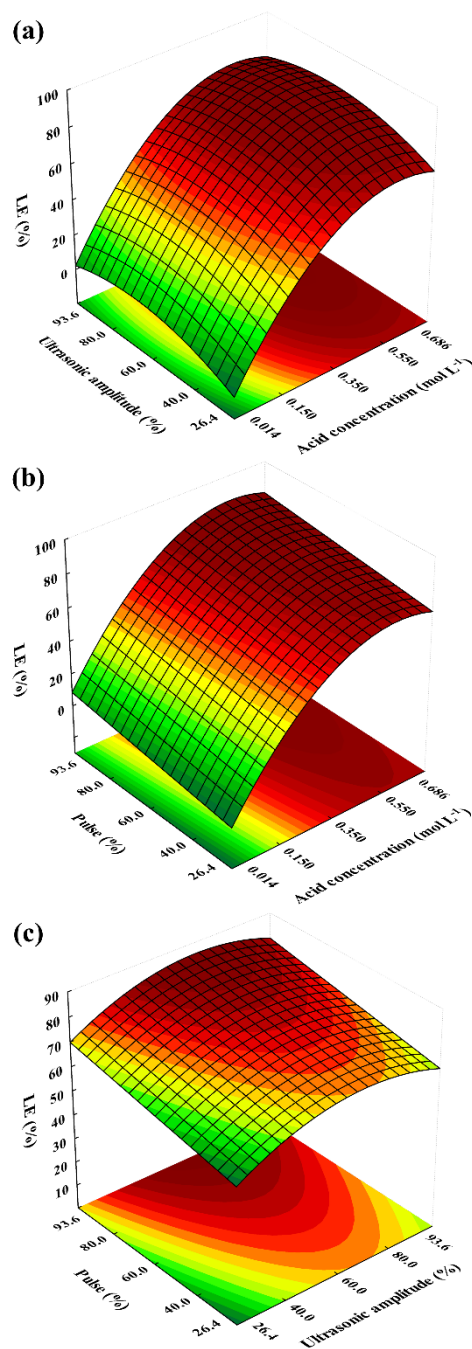


$$LE = 66.5 + 38.4X_1 - 15.8X_1^2 + 5.1X_2 - 5.6X_2^2 + 7.0X_3 \quad (5)$$

Fischer's F test verified the prediction of the quadratic model (Equation 5). The analysis of variance (ANOVA) results is shown in Table S3. From the results, it is possible to observe that the calculated F value (144.75) was about 45 times higher than the tabulated F value (3.20) and, therefore, the statistical model obtained for the US-assisted leaching (Equation 5) can be considered predictive at the 95% confidence level. In addition, the coefficient of determination (R^2) was 0.9848, showing that the model is significant.

Then, the statistical model was used to generate the response surfaces. Fig. 3 (a–c) shows the response surfaces representing the leaching efficiency as a function of a given pair of factors for the US-assisted leaching. Fig. 3 (a) shows the response surface for the variables X_1 and X_2 when the variable X_3 is 1.68 (coded value), Fig. 3 (b) shows the response surface for the variables X_1 and X_3 when the variable X_2 is +0.84 (coded value), and Fig. 3 (c) shows the response surface for the variables X_2 and X_3 when the variable X_1 is +1.22 (coded value).

Fig. 3 – Response surfaces for the variables (a) acid concentration and ultrasonic amplitude, (b) acid concentration and pulse, and (c) ultrasonic amplitude and pulse.



In Fig. 3 (a and b), it is possible to observe that the sulfuric acid concentration had a much more significant influence than the ultrasonic amplitude and pulse. An important increase in the leaching efficiency was observed with the increase in the acid concentration from 0.014 mol L⁻¹ to around 0.55 mol L⁻¹. Then, with a further increase in this variable, there was no significant variation in the leaching efficiency value. This effect can be mostly explained based on gypsum dissolution. The increased concentration of H⁺ ions can lead to a

higher dissolution of the crystalline structure of the gypsum particles. Consequently, the leaching agent can more easily access the REE, resulting in higher leaching efficiencies (Lambert et al., 2018). Furthermore, our previous study demonstrated that the REEs are present as separated phases in the PG sample, such as xenotime, monazite, and amorphous phases containing these elements (Lütke et al., 2020). Hence, a higher acid concentration can lead to a greater dissolution of these phases, which are trapped within the PG crystal, releasing a greater amount of REE. On the other hand, gypsum solubility may be limited when the SO_4^{2-} ion concentration is too high due to the common ion effect (Li et al., 2022; Liang et al., 2017). This mechanism also reduces the access to the REE-phases, which may explain why the leaching efficiency did not increase with a further increase in the sulfuric acid concentration above 0.55 mol L^{-1} .

The ultrasonic amplitude (Fig. 3 a and c) also influenced the REE leaching efficiency. The leaching efficiency values increased with the ultrasonic amplitude, reaching a maximum when the amplitude was around 80%. At higher ultrasonic amplitudes, there was no important improvement in the REE leaching efficiency. This influence of the ultrasonic amplitude on the REE leaching from PG is correlated to the cavitation effects. At higher amplitudes, the cavitation bubbles collapse is more energetic, improving the US effects (hot spots, shock waves, microjets, and acoustic streaming) (Bizzi et al., 2020; Diehl et al., 2018). Since the bubbles collapse creates localized high-temperature environments, which contribute to the gypsum dissolution, the dissolution of the REE-phases can benefit from more energetic collapses. In addition, more intense shock waves and microjets directed to the PG surface can lead to more defects and cracks in the particles, improving the contact between the leaching agent and the solid particles (Bizzi et al., 2020; Diehl et al., 2018). Thus, the access of the leaching agent to the REE-phases is facilitated, improving the process efficiency. Furthermore, at higher amplitudes, a phenomenon called source decoupling can occur. This phenomenon is characterized by the formation of a high amount of cavitation bubbles, which accumulate near the source of the US and start to act as a barrier, hindering the energy transfer to the medium (Lahiri et al., 2020). This phenomenon may explain the decrease in the leaching efficiency observed with amplitudes higher than 80%.

The increase in the pulse from 26.4% to 93.6% also led to an increase in the leaching efficiency, as can be observed in Fig. 3 (b and c). This increase is because keeping the ultrasound constant throughout the leaching process improves efficiency. Possibly, when the US system is kept on for a longer period, its effects on the PG particles are enhanced. In

addition, as can be observed in the temperature profiles (Figure S1), higher final temperatures were reached with increasing both ultrasonic amplitude and pulse, but mainly increasing pulse. For example, when the ultrasonic amplitude and pulse were 40% (experiment 1), the final temperature was 33 °C. When the amplitude was increased to 80%, maintaining the pulse at 40% (experiment 3), the final temperature was 35 °C. And when the pulse was increased to 80%, maintaining the amplitude at 40% (experiment 2), the final temperature was 37 °C. This behavior may also have contributed to the positive effect of pulse on the leaching efficiency, as higher temperatures may contribute to a higher gypsum dissolution.

The maximum predicted leaching efficiency value was 84.2%. This value can be achieved using a sulfuric acid concentration of 0.6 mol L⁻¹, an ultrasonic amplitude of 77%, and a pulse of 93.6%. Since this condition was out of the factorial, central or axial points, a new experiment was performed in the abovementioned conditions. The temperature was also monitored in this experiment, and the profile is shown in Fig. S2. As for the other experiments, there was an increase in temperature in the first 5 min, and a plateau was reached. The experimental leaching efficiency achieved was 84.0%, which is very close to the predicted value; therefore, the model was validated.

3.2. Comparison with conventional leaching

An experiment at silent conditions (without ultrasound but with mechanical stirring) was carried out to evaluate the contribution of the US in the REE leaching from PG. The experiment was carried out using the sulfuric acid concentration previously optimized (0.6 mol L⁻¹) but using mechanical stirring of 400 rpm instead of ultrasonic energy and a temperature of 42 °C. This temperature was selected based on the plateau temperature shown in Figure S2. The leaching efficiency value obtained at the silent condition was 67.8%. Therefore, comparing both systems makes it possible to conclude that the US probe system indeed contributed to the REE leaching from PG. Furthermore, US-assisted leaching increased the leaching efficiency by around 20%. Comparing the result obtained using the US probe system to that obtained at the silent condition, it is possible to infer that the cavitation effects increased the leaching efficiency. This result demonstrates that the US indeed contributes to the leaching of REE from PG, leading to a high leaching efficiency value (84.0%).

3.3. Leaching kinetics results

The REE leaching kinetics was evaluated under the optimized US-assisted leaching and at silent conditions. Kinetic curves of the REE concentration in the leaching solution (C_t) as a function of the contact time (t), varying between 0 and 60 min, were obtained. Fig. 4 and Fig. 5 show, respectively, the kinetic profiles obtained for the sum of all REE and each REE using US-assisted leaching and leaching at silent conditions.

As can be observed in the kinetic profile obtained for the US-assisted leaching (Fig. 4), the leaching efficiency increased very fast up to 10 min, and the equilibrium was reached in around 20 min for almost all REE. The only exception was Sc, which presented a much slower leaching. The curves obtained for the silent condition (Fig. 5) showed a different behavior. In the leaching carried out at silent conditions, the efficiency increased progressively up to 20 min and more slowly until 60 min. However, the system did not reach equilibrium within this time. These results indicate that the US treatment using the probe system helped to improve the leaching rate. This improvement can be attributed to the acoustic cavitation effects. The microjets originated from the asymmetric implosion of the cavitation bubbles close to the PG particles, which can cause changes in their morphology, forming fractures and cracks. Furthermore, the shock waves accelerate the solid particles to high speeds, allowing collisions between them and promoting decreasing particle size. In addition, the vigorous ultrasonic agitation facilitates the convective motion. All these effects can provide a more effective contact area between the solid and the leaching agent, improving the mass transfer and accelerating the REE leaching kinetics (Behera et al., 2019; Toache-Pérez et al., 2022; Yin et al., 2018).

Fig. 4 – Kinetic curves of the leaching of the sum of all REE and each REE in the optimized conditions using US-assisted leaching.

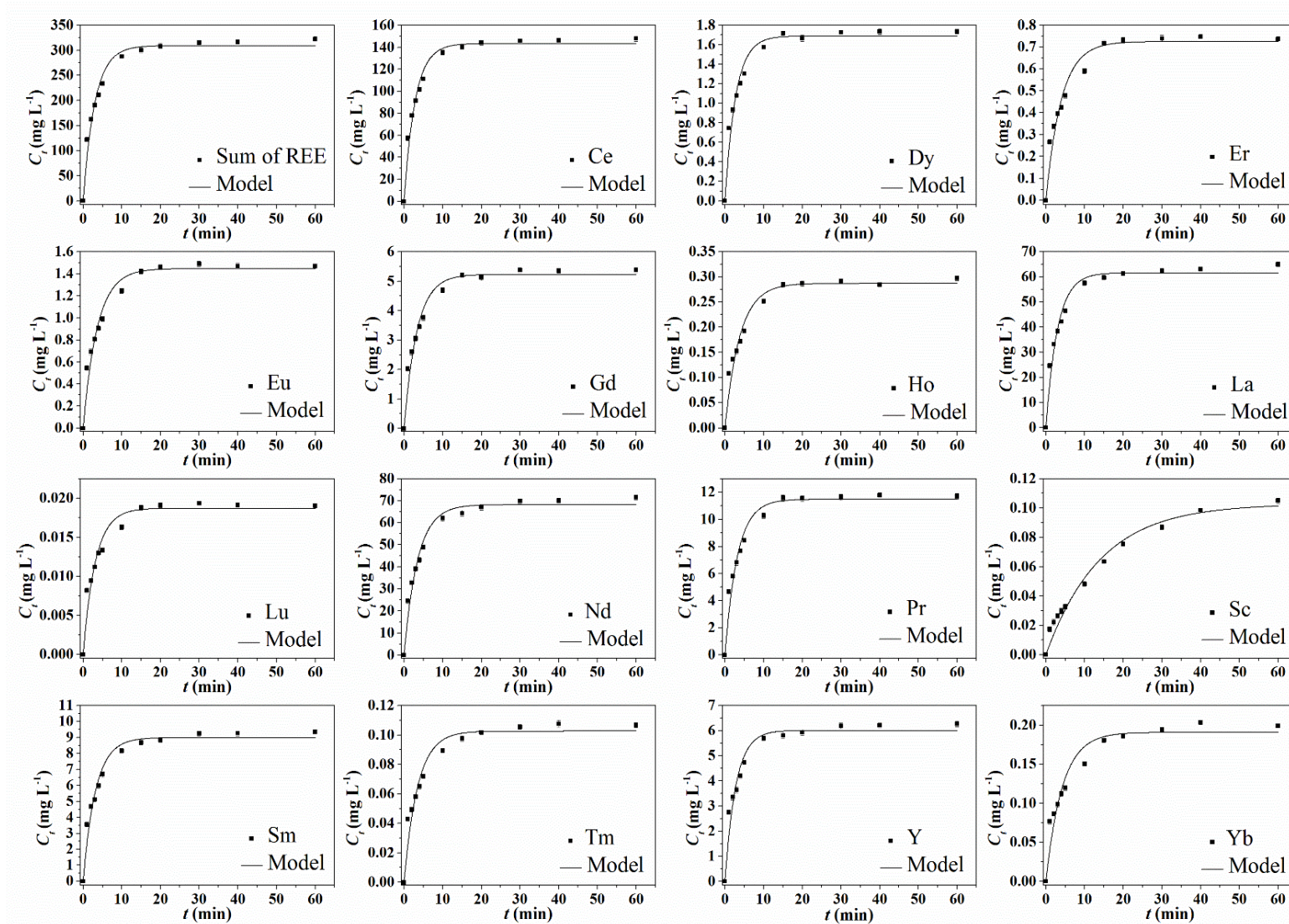
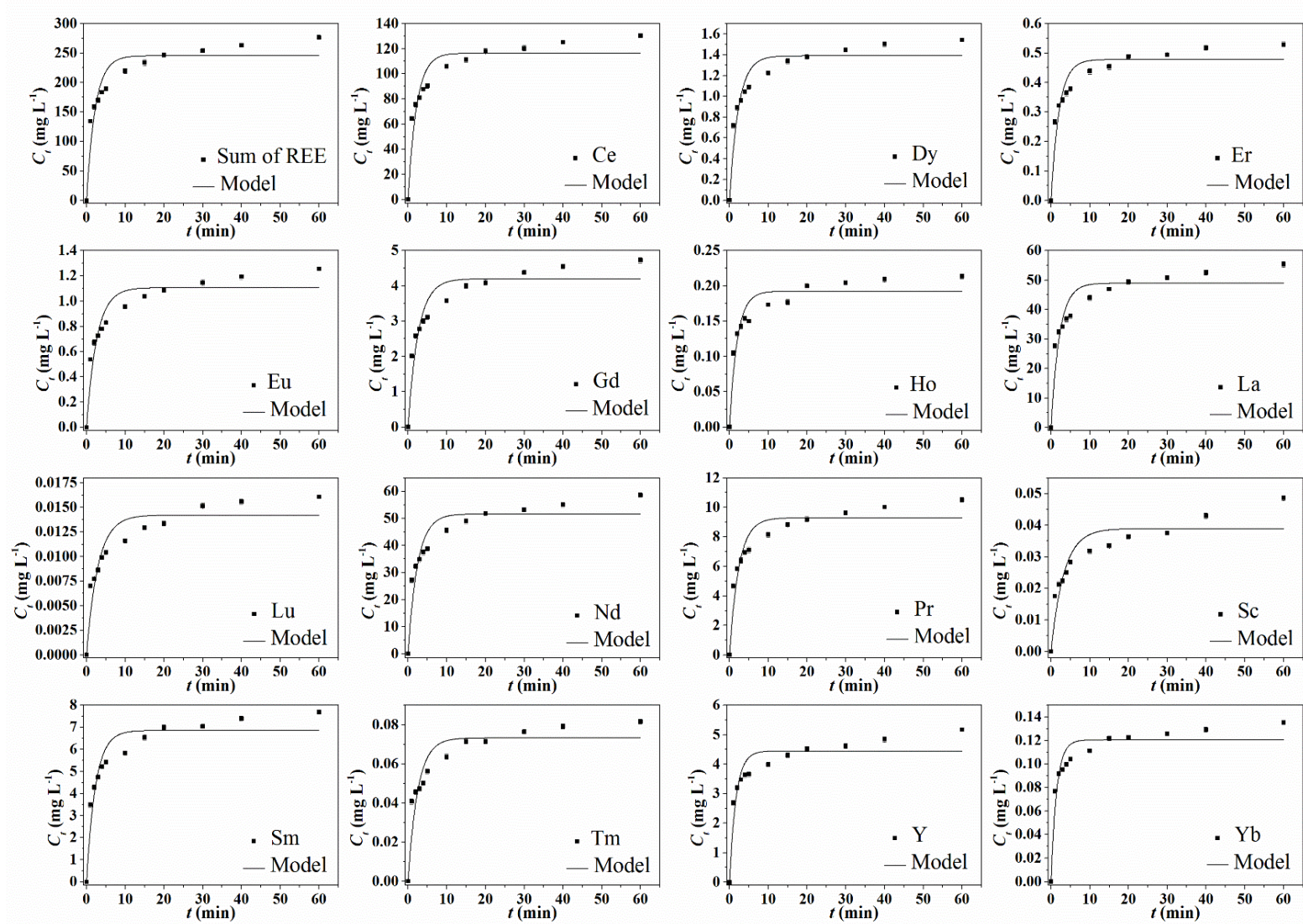


Fig. 5 – Kinetic curves of the leaching of the sum of all REE and each REE at silent condition.



The kinetic parameters of the model given by Equation 2 for the sum of all REE and each REE using US-assisted leaching and leaching at silent conditions are shown in Tables 3 and 4, respectively. For the US-assisted leaching, the model showed a suitable fit to the experimental data, which is explained by the values of determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R^2_{adj}), and average relative error (ARE). On the other hand, low R^2 and R^2_{adj} values and high ARE values were obtained for the silent condition, which means that the model was inadequate to describe the experimental data for the REE leaching at the silent condition.

Table 3 – Kinetic parameters of the leaching of the sum of REE and each REE in the optimized conditions using US-assisted leaching.

REE	C_e (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	R^2_{adj}	ARE (%)	$C_{e_{exp}}$ (mg L ⁻¹)
Sum of REE	309.1719	0.3282	0.9788	0.9741	5.61	321.8241
Ce	143.3162	0.3510	0.9818	0.9778	5.07	147.8808
Dy	1.6886	0.3607	0.9711	0.9647	6.02	1.7339
Er	0.7251	0.2504	0.9628	0.9545	8.08	0.7364
Eu	1.4466	0.2718	0.9704	0.9638	6.73	1.4712
Gd	5.2278	0.2996	0.9752	0.9697	6.13	5.3742
Ho	0.2870	0.2618	0.9695	0.9627	7.12	0.2976
La	61.5745	0.3359	0.9754	0.9699	5.90	65.0336
Lu	0.0187	0.3168	0.9588	0.9496	6.92	0.0190
Nd	68.1645	0.2848	0.9919	0.9901	6.14	71.5441
Pr	11.4749	0.3120	0.9732	0.9672	6.05	11.6930
Sc	0.1027	0.0713	0.9761	0.9708	14.25	0.1050
Sm	8.9850	0.3091	0.9720	0.9658	6.82	9.3593
Tm	0.1026	0.2844	0.9581	0.9488	7.58	0.1068
Y	6.0079	0.3567	0.9620	0.9536	6.95	6.2699
Yb	0.1906	0.2362	0.9426	0.9298	9.32	0.1992

Table 4 – Kinetic parameters of the leaching of the sum of REE and each REE at silent condition.

REE	C_e (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	R^2_{adj}	ARE (%)	$C_{e_{exp}}$ (mg L ⁻¹)
Sum of REE	245.1401	0.4444	0.9099	0.8799	9.46	276.1288
Ce	116.4498	0.4537	0.9123	0.8831	9.29	130.3358
Dy	1.3876	0.4381	0.9244	0.8992	8.88	1.5439
Er	0.4774	0.4835	0.9151	0.8868	9.22	0.5297
Eu	1.1054	0.3777	0.9146	0.8861	9.93	1.2529
Gd	4.1961	0.3818	0.9153	0.8871	9.89	4.7256
Ho	0.1922	0.5076	0.9135	0.8847	9.42	0.2136
La	48.8884	0.4645	0.9017	0.8689	9.74	55.3172
Lu	0.0142	0.3381	0.8936	0.8581	11.16	0.0161
Nd	51.6281	0.4098	0.9080	0.8773	9.73	58.5670
Pr	9.2844	0.4201	0.9206	0.8941	9.12	10.5085
Sc	0.0389	0.3036	0.8640	0.8187	12.51	0.0486
Sm	6.8496	0.4298	0.9226	0.8968	8.88	7.6883
Tm	0.0732	0.3973	0.8909	0.8545	10.71	0.0816
Y	4.4441	0.6039	0.9040	0.8720	8.69	5.1648
Yb	0.1204	0.6934	0.9219	0.8959	7.69	0.1353

3.4. Leaching mechanism investigation

The shrinking core model was adopted to elucidate the REE leaching mechanism. This model is commonly used for mechanistic investigations of the leaching of non-porous particles with spherical form in heterogeneous systems (Brahim et al., 2022). In addition, some works in the literature have already used the shrinking core model to investigate the leaching mechanism of different elements from PG (Li et al., 2022; Malyshev et al., 2019; Mashifana et al., 2019).

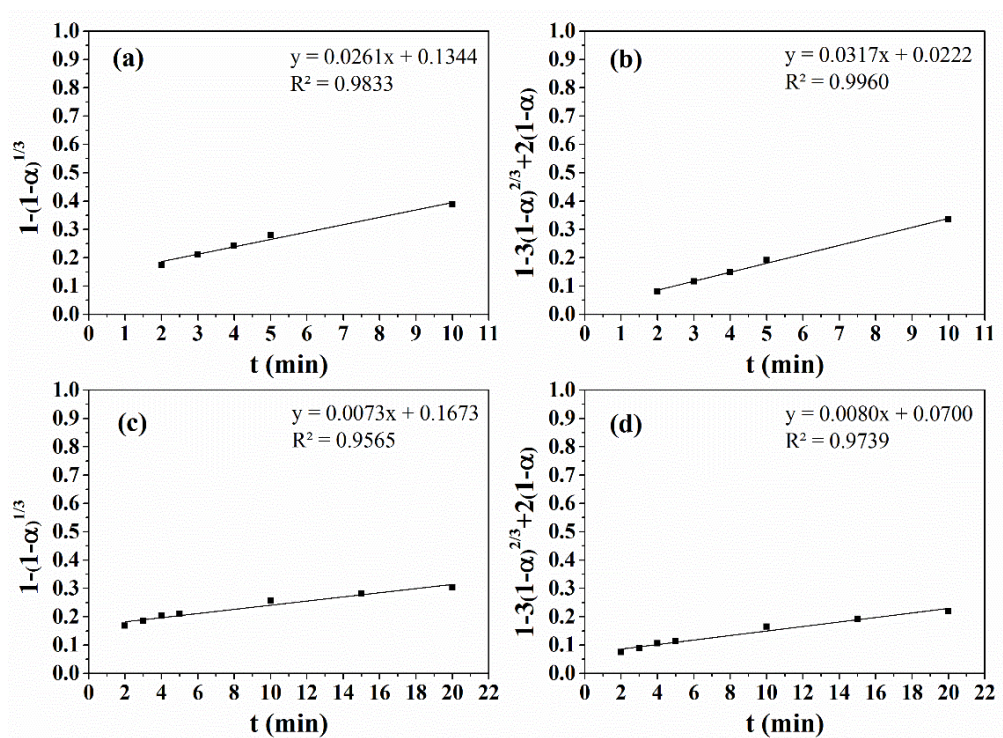
The shrinking core model indicates whether the leaching is controlled by a chemical reaction or by diffusion through a solid product layer. A leaching process can involve different stages, and the most common are: i) diffusion of the leaching agent through the

liquid boundary layer; ii) diffusion of the leaching agent through the solid product layer; iii) surface reaction and product formation; iv) diffusion of the products through the solid product layer; and v) diffusion of products through the liquid boundary layer (Brahim et al., 2022; Zhong et al., 2020). In the present work, it can be considered that the resistance to diffusion through the liquid boundary layer is eliminated in both US-assisted leaching and leaching at silent conditions due to the vigorous ultrasonic agitation and the high mechanical agitation of 400 rpm, respectively (Ma et al., 2017). Thus, the leaching mechanism is mostly governed by the chemical reaction and diffusion through the product layer.

Since the kinetic behavior presented for almost all REE was very similar (Fig. 4 and 5), the leaching mechanism was investigated only for the sum of all REE. For the fitting, the experimental data obtained up to 10 min for the US-assisted leaching and up to 20 min for leaching at silent conditions; that is, the experimental data obtained up to the time required for each system to approach equilibrium were considered (Lie and Liu, 2021; Reid et al., 2017). The results obtained from the shrinking core model fitting are shown in Fig. 6. Linear correlations were observed, and the higher determination coefficients (R^2) were obtained for the shrinking core model of diffusion for both cases. Therefore, it can be concluded that the REE leaching using both US-assisted leaching and at silent conditions was mainly controlled by diffusion through the solid product layer. Similarly, Behera et al. (2019) and Mashifana et al. (2019) demonstrated that diffusion was the rate-determining step in the leaching of Nd from waste magnet using ultrasound-assisted leaching and in the leaching of P from phosphogypsum, respectively.

Considering that the leaching of both systems followed the shrinking core model of diffusion, the apparent rate constants of diffusion (k_d) were compared. A higher value ($k_d = 0.0317 \text{ min}^{-1}$) was obtained for the US-assisted leaching compared to the value obtained for the leaching at silent condition ($k_d = 0.0080 \text{ min}^{-1}$). This finding means that the use of ultrasound decreases the resistance to diffusion. The ultrasonication's cavitation effects, leading to the generation of hot spots, shock waves, microjets, and acoustic streaming, favor this decrease. Furthermore, the microjets and the collision of the PG particles due to their acceleration against each other at high speeds can reduce the particle size, increasing the contact area. In addition, the high ultrasonic turbulence weakens the solid product layer, reducing its thickness and, consequently, leading to enhanced diffusion during the leaching process, improving the mass transfer (Behera et al., 2019; Jiang et al., 2018; Li et al., 2018; Ma et al., 2017).

Fig. 6 – Fitting with the shrinking core model of (a) chemical reaction and (b) diffusion through the solid product layer for the experimental data of the US-assisted leaching, and (c) chemical reaction and (d) diffusion through the solid product layer for the leaching at silent condition.



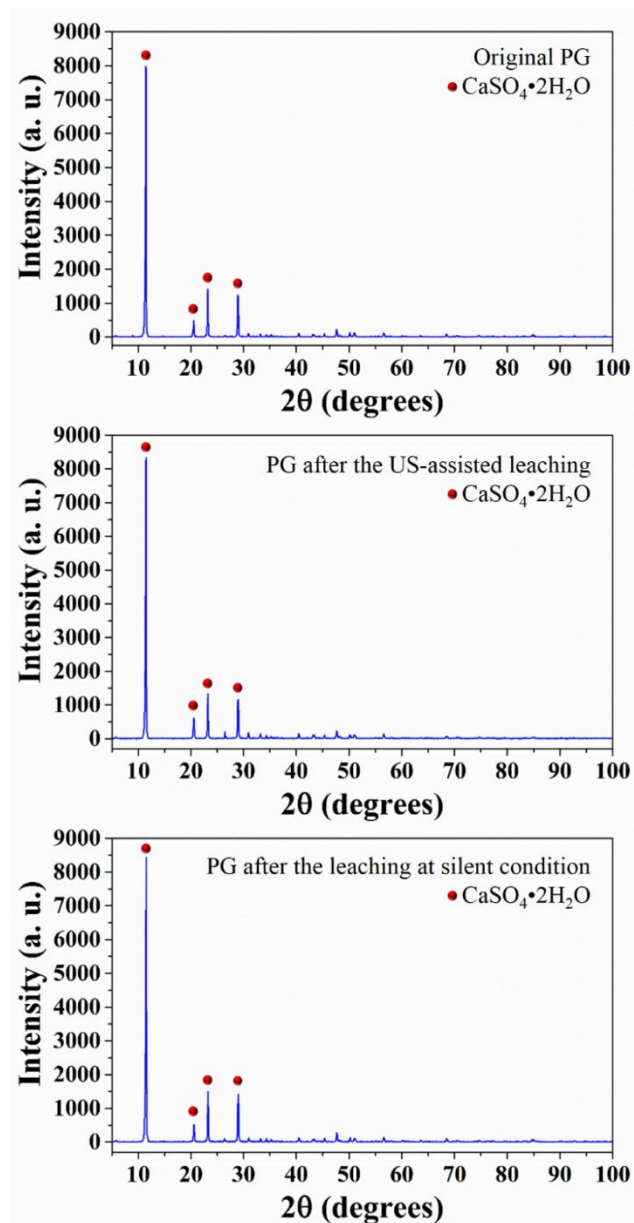
3.5. Changes in the phosphogypsum particles after the leaching

To better comprehend the effects of the US on the PG particles, characterization analyses of the original PG sample and the PG particles after the US-assisted leaching and after the leaching at silent conditions were carried out. In addition, possible structural and morphological changes were investigated.

The structural characteristic of the PG samples before and after the leaching was investigated by XRD, and the obtained diffractograms are presented in Fig. 7. It was possible to observe that the sample is mainly composed of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The REE-phases were not detected due to their small size and low concentration. No major changes in the mineralogical characteristic of the PG obtained after both US-assisted leaching and leaching at silent conditions were observed; during the leaching, the sample remained mostly as gypsum dihydrate. Due to the localized hot spots caused by the collapse of the cavitation bubbles, a phase transition from gypsum dihydrate to gypsum hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) or anhydrite (CaSO_4) could occur. Since the crystal lattice of gypsum dihydrate is held together by weak hydrogen bonds, its solubility is higher when compared with gypsum

hemihydrate and anhydrite, whose crystal lattices are held together by ionic bonds (Lambert et al., 2018). The phase transition would therefore limit the REE leaching. However, this was not observed, and the sample remained mainly as easily leachable as gypsum dihydrate.

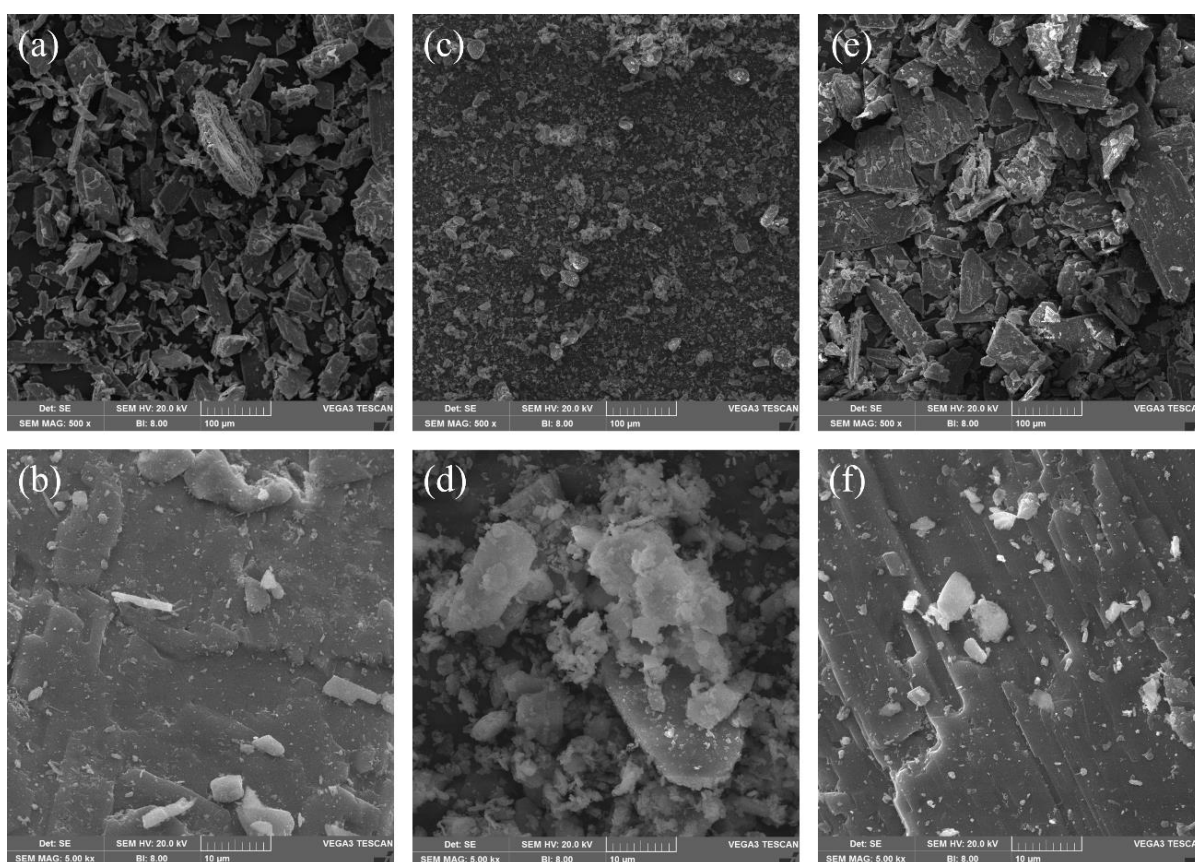
Fig. 7 – XRD diffractogram of original PG and PG obtained after the US-assisted leaching and leaching at silent condition.



The SEM images of the original PG as well as PG obtained after both US-assisted leaching and leaching at silent conditions are shown in Fig. 8. First of all, it is possible to observe that the original PG particles (Fig. 8 a) are much larger than the particles obtained after the US-assisted leaching (Fig. 8 c). The abrupt particle size decrease is due to acoustic

cavitation's mechanical effects. The microjets and the acceleration of the PG particles against each other due to the shock waves can cause them to break into smaller sizes (Toache-Pérez et al., 2020). On the other hand, there was an increase in the particle size after the leaching at silent condition (Fig. 8 e). This behavior can be attributed to a possible reprecipitation of calcium sulfate, which occurs due to the excess of SO_4^{2-} ions in the solution, leading to an increase in the particle size.

Fig. 8 – SEM images of (a, b) original PG, (c, d) PG obtained after the US-assisted leaching, and (e, f) PG obtained after the leaching at silent condition.



SEM images with higher magnification (5000 \times) showed that the surface of the original PG (Fig. 8 b) and the surface of the PG obtained after the leaching at silent condition (Fig. 8 f) were very similar. The surface of both samples seems irregular and rough, with some granules. In addition, the PG obtained after the leaching at silent condition appears to have some parallel planes along the surface, which must have been formed due to the reprecipitation of calcium sulfate on the surface. Regarding the PG sample obtained after the US-assisted leaching (Fig. 8 d), besides being smaller in size, the particles appear to be more irregular and thinner than the original PG particles. It was expected to observe the presence of

cracks and defects on the surface of the PG particles after the US-assisted leaching. However, it was impossible to observe this damage on the surface of the particles. The implosive collapse of cavitation bubbles close to the solid surface could have generated very energetic microjets, causing so many cavities and defects in the particle, which collapsed and led to a complete breakdown in the particles. Indeed, a large reduction in the particle size was observed (Fig. 8 c and d), which supports this explanation. This substantial reduction in the particle size promotes an increase in the contact area between the PG particles and the leaching agent, facilitating their dissolution and, consequently, improving the leaching efficiency (Behera et al., 2019).

3.6. Comparison with other processes

Table 5 compares the process proposed in this work for REE leaching from PG and other leaching processes described elsewhere. As can be observed, in most studies reported in the literature, the efficiencies are low or high acid concentrations, high temperatures, and extremely high process times are used. However, in the US-assisted leaching proposed in this study, a high leaching efficiency value (84%) was achieved even using low acid concentration, relatively low temperature, and low process time.

Although high leaching efficiencies were also found in some works, some differences in the leaching conditions should be mentioned. For example, Lambert et al. (2018) found leaching efficiency values of 80 to 99%. However, in the method proposed by the authors, two steps (microwave pre-treatment followed by conventional leaching) were required and, in addition, high acid concentration ($1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$), high temperature ($85 \text{ }^\circ\text{C}$), and long leaching time (60 min) were used (Lambert et al., 2018). Similarly, Cánovas et al. (2019) achieved higher than 80% leaching efficiencies. Still, although the process was carried out at a low temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), the acid concentration ($3.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) and time (480 min) were very high. In previous work, we achieved a leaching efficiency value of 90% using conventional leaching with a sulfuric acid concentration of 2.9 mol L^{-1} (Lütke et al., 2022). Despite the slightly lower leaching efficiency achieved in the present study, the required sulfuric acid concentration was about 5 times lower compared to that previous study.

Therefore, the US-assisted leaching proposed in this work proved its advantages over other processes reported in the literature. The process developed in this study allowed us to achieve a high leaching efficiency combined with milder conditions. In addition to the low

process time (20 min) and relatively low temperature (42 °C), the use of a diluted sulfuric acid solution (0.6 mol L⁻¹) is the most attractive advantage since it leads to an economy of reagents and, consequently, to a less waste generation.

Table 5 – Comparison between the proposed process with other processes reported in the literature.

Leaching agent	Process	Temperature (°C)	Time (min)	S/L ratio	LE (%)	Reference
0.6 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	Ultrasound	42	20	1.7/20	84	This work
2.9 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	Conventional	55	20	1.7/20	90	Lütke et al. (2022)
10–30% H ₂ SO ₄	Grinding + ultrasound + resin sorption	–	120	1/7.5	72	Rychkov et al. (2018)
1.5 mol L ⁻¹ HCl	Microwave pretreatment followed by conventional leaching	85	60	1/15	80–99	Lambert et al. (2018)
1.5 mol L ⁻¹ HNO ₃	Conventional	80	20	1/8	57	Walawalkar et al. (2016)
1.5 mol L ⁻¹ HCl	Conventional	80	20	1/8	51	Walawalkar et al. (2016)
1.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	Conventional	80	20	1/8	23	Walawalkar et al. (2016)
3.0 mol L ⁻¹ HNO ₃	Conventional	25	180	1/3	47	Ismail et al. (2015)
2.0 mol L ⁻¹ HCl	Conventional	25	180	1/3	12	Ismail et al. (2015)
4.0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	Conventional	25	180	1/3	13	Ismail et al. (2015)
5% H ₂ SO ₄	Conventional	50	120	1/7	52	Liang et al. (2017)
3.0 mol L ⁻¹ HNO ₃	Conventional	25	480	1/20	86–82	Cánovas et al. (2019)
0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	Conventional	25	480	1/20	58–46	Cánovas et al. (2019)

4. Conclusions

In this work, the use of ultrasound as a tool for the enhancement of REE leaching from PG was proposed. The leaching was investigated using an ultrasonic probe system (26 kHz/200 W). Sulfuric acid was used as the leaching agent, the temperature was maintained at around 40 °C, and a solid/liquid ratio of 1.7/20 g mL⁻¹ was used. Process optimization, carried out through central composite rotational design, indicated that a maximum leaching efficiency value of 84% was achieved using an acid concentration of 0.6 mol L⁻¹, an ultrasonic amplitude of 77%, and a pulse of 93.6%. At silent conditions, the leaching efficiency value was only around 68%; that is, the US-assisted leaching allowed obtaining a leaching efficiency value about 20% higher than that obtained in conventional leaching. The kinetic profile indicated that the leaching equilibrium was reached in about 20 min with ultrasound, showing a considerable reduction in the required leaching time compared to the conventional leaching. These results demonstrated that the ultrasound was capable of leading to an improvement in both process efficiency and time. Besides, the shrinking core model results showed that the REE leaching was mainly controlled by diffusion through the solid product layer. Therefore, that ultrasound increases the apparent diffusion rate through the solid product layer. The characterization study further corroborated the US effects on the PG particles, revealing mainly a considerable decrease in the PG particle size after the US-assisted leaching.

In summary, the results showed in this study demonstrated the feasibility of using US for the REE leaching from PG, with the achievement of high leaching efficiency in low leaching time, relatively low temperature, and the use of a dilute sulfuric acid solution. Therefore, the US process proposed in this work may represent a potential cost-saving opportunity, with low time and reagent consumption, besides being more environmentally friendly when compared to conventional processes that use high acid concentrations.

Acknowledgments

This work was funded by Brazilian National Council for Scientific and Technological Development/CNPq (Grant 405982/2022-4 and Grant 303992/2021-2), and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel/CAPES (CAPES-Print program).

References

- Ashokkumar, M., Cavalieri, F., Chemat, F., Okitsu, K., Sambandam, A., Yasui, K., Zisu, B., 2016. Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry. Springer, Berlin.
- Atwood, D.A., 2012. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons.
- Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci. Front.* 10, 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Behera, S.S., Panda, S.K., Mandal, D., Parhi, P.K., 2019. Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent. *Hydrometallurgy* 185, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.003>
- Bizzi, C.A., Zanatta, R.C., Santos, D., Giacobe, K., Dallogo, R.M., Mello, P.A., Flores, E.M.M., 2020. Ultrasound-Assisted Extraction of Chromium from Residual Tanned Leather: An Innovative Strategy to Waste Reuse in. *Ultrason. Sonochem.* 64, 104682. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104682>
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley & Sons, New York.
- Brahim, J.A., Hak, S.A., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R., Benhida, R., 2022. Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources. *Miner. Eng.* 177, 107351. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107351>
- Cánovas, C.R., Chapron, S., Arrachart, G., Pellet-Rostaing, S., 2019. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.* 219, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
- Castro, M.D.L. de, Capote, F.P., 2007. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Analytical Applications of Ultrasound. Elsevier, United Kingdom.
- Chen, D., Sharma, S.K., Mudhoo, A., 2011. Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability, Applications Ultrasound in Water and Wastewater Treatment. CRC Press, Boca Raton.
- Diehl, L.O., Gatiboni, T.L., Mello, P.A., Muller, E.I., Duarte, F.A., Flores, E.M.M., 2018. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. *Ultrason. - Sonochemistry* 40, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.012>
- Geankoplis, C.J., 2003. Transport Processes and Separation Process Principles: Includes unit operations, fourth. ed. Prentice Hall, New Jersey.
- Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., Barca, D., 2016. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *Int. J. Miner. Process.* 149, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.011>

- Ismail, Z.H., Atomic, E., Authority, E., Elgoud, E.M.A., Atomic, E., Authority, E., Aly, H.F., 2015. Leaching of Some Lanthanides from Phosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids. *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* 48, 37–50.
- IUPAC, 2005. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. RSC Publishing, Cambridge.
- Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J.R., Yoo, K., Lee, J.Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 165, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>
- Jiang, F., Chen, Y., Ju, S., Zhu, Q., Zhang, L., Peng, J., Wang, X., Miller, J.D., 2018. Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries. *Ultrason. Sonochem.* 48, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.019>
- Jowitt, S.M., Werner, T.T., Weng, Z., Mudd, G.M., 2018. Recycling of the rare earth elements. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
- Kentish, S., Ashokkumar, M., 2011. The Physical and Chemical Effects of Ultrasound, in: Feng, H., Barbosa-Canovas, G. Weiss, J. (Eds.), *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*. Food Engineering Series. Springer, New York, pp. 65–105. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7472-3>
- Lahiri, S., Bhardwaj, R.L., Mandal, D., Gogate, P.R., 2020. Intensified dissolution of uranium from graphite substrate using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 65, 105066. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105066>
- Lambert, A., Anawati, J., Walawalkar, M., Tam, J., Azimi, G., 2018. Innovative Application of Microwave Treatment for Recovering of Rare Earth Elements from Phosphogypsum. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 16471–16481. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03588>
- Lee, Y., Dacass, T., 2022. Reducing the United States' risks of dependency on China in the rare earth market. *Resour. Policy* 77, 102702. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2022.102702>
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, New York.
- Li, H., Li, S., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Yin, S., 2018. Ultrasound augmented leaching of nickel sulfate in sulfuric acid and hydrogen peroxide media. *Ultrason. Sonochem.* 40, 1021–1030. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.031>
- Li, S., Malik, M., Azimi, G., 2022. Extraction of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Using Mineral Acids: Process Development and Mechanistic Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 61, 102–114. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03576>
- Liang, H., Zhang, P., Jin, Z., DePaoli, D., 2017. Rare earths recovery and gypsum upgrade from Florida phosphogypsum. *Miner. Metall. Process.* 34, 201–206. <https://doi.org/10.19150/mmp.7860>
- Lie, J., Liu, J., 2021. Recovery of Y and Eu from waste CRT phosphor using closed-vessel microwave leaching. *Sep. Purif. Technol.* 277, 119448. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119448>

- Lütke, S.F., Oliveira, M.L.S., Silva, L.F.O., Cadaval, T.R.S., Dotto, G.L., 2020. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry. *Chemosphere* 256, 127138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127138>
- Lütke, S.F., Oliveira, M.L.S., Waechter, S.R., Silva, L.F.O., Cadaval, T.R.S., Duarte, F.A., Dotto, G.L., 2022. Leaching of rare earth elements from phosphogypsum. *Chemosphere* 301, 134661. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134661>
- Ma, J., Zhang, Y., Qin, Y., Wu, Z., Wang, T., Wang, C., 2017. The leaching kinetics of K-feldspar in sulfuric acid with the aid of ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 35, 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.006>
- Malyshev, A.S., Kirillov, S. V., Kirillov, E. V., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D. V., Rychkov, V.N., 2019. Influence of mechanoactivation on kinetics of REE leaching from phosphogypsum, in: *AIP Conference Proceedings*. Ekaterinburg, p. 020038. <https://doi.org/10.1063/1.5134189>
- Mancheri, N.A., Sprecher, B., Bailey, G., Ge, J., Tukker, A., 2019. Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience. *Resour. Conserv. Recycl.* 142, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.017>
- Mashifana, T., Ntuli, F., Okonta, F., 2019. Leaching kinetics on the removal of phosphorus from waste phosphogypsum by application of shrinking core model. *South African J. Chem. Eng.* 27, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.11.001>
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., 2002. *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Ni'am, A.C., Wang, Y.-F., Chen, S.-W., You, S.-J., 2019. Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 97, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.006>
- Opare, E.O., Struhs, E., Mirkouei, A., 2021. A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143, 110917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110917>
- Reid, S., Tam, J., Yang, M., Azimi, G., 2017. Technospheric Mining of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud): Process Optimization, Kinetic Investigation, and Microwave Pre-treatment. *Sci. Rep.* 7, 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15457-8>
- Rychkov, V.N., Kirillov, E. V., Kirillov, S. V., Semenishchev, V.S., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D. V., Malyshev, A.S., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *J. Clean. Prod.* 196, 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114>
- Silva, L.F.O., Hower, J.C., Izquierdo, M., Querol, X., 2010. Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogypsum of the fertilizer industry and implications on human exposure. *Sci. Total Environ.* 408, 5117–5122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.023>
- Silva, L.F.O., Oliveira, M.L.S., Crissien, T.J., Santosh, M., Bolivar, J., Shao, L., Dotto, G.L.,

- Gasparotto, J., Schindler, M., 2021. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. *Chemosphere* 286, 131513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131513>
- Toache-Pérez, A.D., Bolarín-Miró, A.M., Sánchez-De Jesús, F., Lapidus, G.T., 2020. Facile method for the selective recovery of Gd and Pr from LCD screen wastes using ultrasound-assisted leaching. *Sustain. Environ. Res.* 30, 1–9. <https://doi.org/10.1186/s42834-020-00060-w>
- Toache-Pérez, A.D., Lapidus, G.T., Bolarín-Miró, A.M., De Jesús, F.S., 2022. Selective Leaching and Recovery of Er, Gd, Sn, and in from Liquid Crystal Display Screen Waste by Sono-Leaching Assisted by Magnetic Separation. *ACS Omega* 7, 31897–31904. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02729>
- Tunsu, C., Ekberg, C., Retegan, T., 2014. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy* 144–145, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.019>
- Valkov, A.V., Andreev, V.A., Anufrieva, A.V., Makaseev, Y.N., Bezrukova, S.A., Demyanenko, N.V., 2014. Phosphogypsum Technology with the Extraction of Valuable Components. *Procedia Chem.* 11, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.031>
- Voncken, J.H.L., 2016. *The Rare Earth Elements: An Introduction*. Springer Cham.
- Walawalkar, M., Nichol, C.K., Azimi, G., 2016. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. *Hydrometallurgy* 166, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008>
- Yin, S., Pei, J., Jiang, F., Li, S., Peng, J., Zhang, L., Ju, S., Srinivasakannan, C., 2018. Ultrasound-assisted leaching of rare earths from the weathered crust elution-deposited ore using magnesium sulfate without ammonia-nitrogen pollution. *Ultrason. Sonochem.* 41, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.028>
- Zepf, V., 2013. *Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*. Springer, Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>
- Zhong, Y., Shi, T., Chen, Q., Yang, X., Xu, D., Zhang, Z., Wang, X., Zhong, B., 2020. Leaching calcium from Phosphogypsum desulfurization slag by using ammonium chloride solution: Thermodynamics and kinetics study. *Chinese J. Chem. Eng.* 28, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.08.006>

Supplementary material

Table S1 – The concentration of each REE in the PG sample.

REE	Concentration (mg kg⁻¹)
Ce	2297 ± 34
Dy	30.1 ± 1.8
Er	10.6 ± 0.3
Eu	25.8 ± 1.2
Gd	92.4 ± 5.0
Ho	3.8 ± 0.8
La	1039 ± 21
Lu	0.37 ± 0.05
Nd	1100 ± 78
Pr	207 ± 11
Sc	2.27 ± 0.02
Sm	160 ± 12
Tm	1.90 ± 0.05
Y	98.8 ± 2.7
Yb	2.90 ± 0.05
Total	5071 ± 153

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$).

Fig. S1 – Temperature profiles of the experiments of the CCRD.

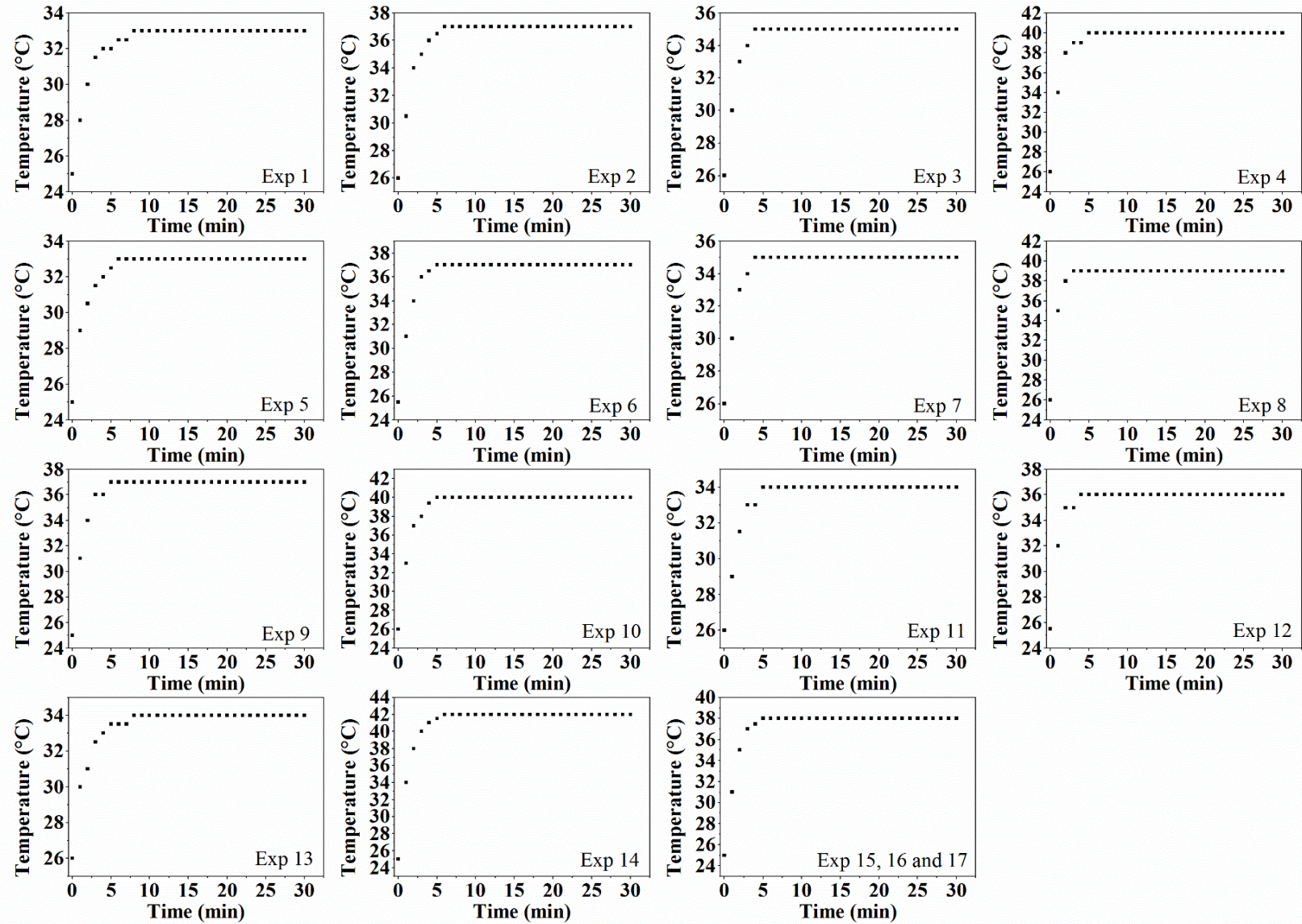


Table S2 – Leaching efficiencies of each REE extracted in the experiments of the CCRD.

Exp.	%REE														
	Ce ^a	Dy ^a	Er ^a	Eu ^a	Gd ^a	Ho ^a	La ^a	Lu ^a	Nd ^a	Pr ^a	Sc ^a	Sm ^a	Tm ^a	Y ^a	Yb ^a
1	33.5	34.8	33.7	29.9	30.0	38.6	32.7	36.4	30.2	29.4	13.8	27.1	36.6	43.0	38.5
	± 0.8	± 0.5	± 0.9	± 0.2	± 0.4	± 0.0	± 1.1	± 1.4	± 0.6	± 0.2	± 0.2	± 0.3	± 0.1	± 0.4	± 0.4
2	38.0	40.7	38.6	34.5	34.7	40.4	37.5	41.7	35.3	33.9	15.6	32.2	42.0	48.5	42.1
	± 1.1	± 0.4	± 0.4	± 0.1	± 0.4	± 1.0	± 0.8	± 1.5	± 1.3	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.4	± 1.0	± 0.8
3	37.4	39.7	42.1	34.5	33.6	45.7	37.8	39.9	34.9	33.7	15.2	32.1	44.3	47.8	44.1
	± 0.4	± 0.5	± 1.6	± 0.3	± 0.4	± 0.9	± 0.5	± 0.5	± 0.2	± 0.4	± 0.2	± 0.1	± 0.5	± 0.5	± 0.0
4	45.6	50.2	58.8	44.2	44.1	61.4	46.1	53.9	46.2	42.6	18.1	40.9	57.0	60.0	58.4
	± 0.0	± 0.0	± 0.2	± 0.2	± 1.4	± 3.6	± 1.2	± 1.1	± 0.0	± 0.3	± 0.6	± 0.3	± 1.3	± 1.9	± 0.4
5	70.8	64.6	62.7	58.1	59.1	68.1	64.2	60.3	65.5	60.4	27.2	57.5	69.5	66.2	64.4
	± 1.1	± 0.2	± 1.8	± 0.5	± 2.1	± 1.9	± 0.9	± 0.6	± 0.5	± 1.1	± 0.3	± 0.2	± 1.6	± 0.4	± 0.2
6	76.6	72.3	74.8	66.0	65.8	83.0	70.4	70.3	71.7	67.7	36.0	66.5	73.7	74.9	72.4
	± 0.6	± 0.1	± 0.5	± 0.0	± 0.8	± 1.6	± 0.5	± 0.3	± 0.5	± 0.1	± 0.6	± 2.5	± 1.8	± 0.9	± 0.0
7	76.4	71.8	77.9	65.9	65.2	84.7	70.5	68.3	73.6	65.6	31.7	65.4	75.5	75.3	73.5
	± 0.1	± 0.4	± 1.1	± 0.2	± 2.7	± 4.5	± 0.2	± 5.8	± 0.4	± 0.7	± 0.2	± 0.4	± 0.9	± 0.2	± 0.0
8	80.5	78.1	92.7	73.0	71.2	99.1	74.9	76.2	80.1	71.8	33.9	72.1	84.9	83.0	83.1
	± 0.0	± 0.0	± 2.9	± 0.1	± 0.5	± 3.2	± 0.2	± 2.2	± 0.2	± 0.4	± 0.4	± 0.2	± 0.0	± 0.3	± 0.5

9	8.1	12.4	13.6	9.3	9.4	13.7	8.3	14.0	7.7	7.5	3.5	7.8	14.9	16.9	13.4
	± 0.4	± 0.1	± 0.0	± 0.1	± 0.1	± 1.0	± 0.1	± 1.3	± 0.1	± 0.1	± 0.6	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.4
10	83.0	81.0	92.5	76.9	74.7	101.5	76.9	80.9	82.0	79.8	55.6	73.1	84.5	82.7	86.7
	± 0.8	± 0.2	± 2.7	± 0.1	± 2.1	± 4.1	± 0.1	± 0.8	± 0.0	± 0.3	± 1.1	± 1.7	± 0.9	± 0.4	± 0.8
11	58.8	58.0	58.9	51.1	52.8	59.3	54.4	58.4	53.3	52.7	24.2	49.5	59.2	57.2	58.5
	± 1.3	± 1.3	± 1.7	± 0.2	± 0.8	± 1.2	± 0.9	± 0.4	± 0.1	± 0.6	± 1.1	± 0.9	± 0.1	± 0.4	± 0.6
12	64.1	66.7	71.8	59.4	59.2	75.8	59.2	61.9	61.2	59.6	26.2	57.5	68.0	66.0	68.2
	± 0.6	± 0.4	± 2.1	± 0.2	± 1.6	± 1.3	± 0.8	± 1.1	± 0.9	± 0.1	± 0.0	± 0.5	± 3.0	± 0.9	± 1.2
13	61.8	59.1	59.7	51.7	49.4	67.0	56.3	59.1	57.0	53.3	24.3	52.4	60.5	60.8	58.3
	± 0.4	± 0.4	± 3.0	± 1.1	± 1.6	± 0.0	± 0.9	± 1.6	± 0.1	± 0.3	± 0.2	± 1.7	± 1.5	± 1.2	± 0.5
14	74.1	73.3	83.2	67.6	66.0	93.6	69.2	71.7	72.8	68.0	39.0	61.1	84.9	78.1	78.2
	± 0.4	± 0.7	± 1.7	± 0.5	± 0.3	± 2.8	± 0.2	± 4.1	± 0.8	± 0.8	± 0.3	± 0.9	± 5.3	± 0.8	± 0.6
15	67.2	64.7	60.9	57.9	59.9	67.1	62.0	63.9	62.7	58.9	27.7	57.5	64.6	68.9	61.0
	± 1.2	± 0.7	± 0.2	± 0.5	± 0.9	± 1.0	± 1.2	± 1.3	± 0.5	± 0.4	± 0.1	± 1.8	± 0.1	± 1.9	± 0.8
16	72.8	69.8	76.6	63.4	64.5	82.3	67.1	71.1	69.5	64.3	37.1	63.8	75.4	74.8	72.2
	± 0.3	± 0.2	± 1.6	± 0.4	± 0.3	± 1.5	± 0.4	± 1.3	± 0.7	± 0.4	± 0.7	± 0.7	± 0.6	± 1.3	± 0.3
17	70.4	68.4	74.0	61.9	62.1	81.5	65.1	66.4	68.0	62.3	35.5	62.5	74.9	72.6	70.9
	± 2.2	± 0.2	± 0.5	± 0.0	± 0.2	± 1.9	± 2.1	± 1.5	± 1.4	± 0.8	± 0.9	± 0.2	± 1.2	± 2.4	± 0.0

^a Mean ± standard deviation ($n = 3$).

Fig. S2 – The temperature profile of the validation experiment using the optimized condition.

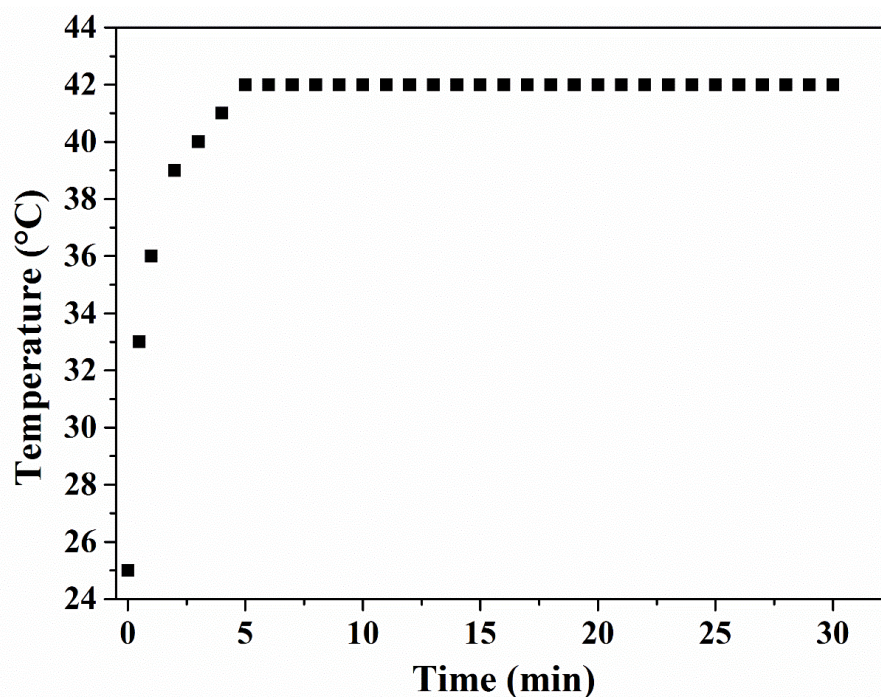


Table S3 – Analysis of variance (ANOVA) for the statistical model.

Source of variation	Sum of Squares (SS)	Degrees of freedom (DF)	Mean Squares (MS)	$F_{calculated}^a$
Regression	6159.20	5	1231.84	144.75
Residue	93.66	11	8.51	
Total	6252.86	16		
$F_{tabulated}$	3.20			
$F_{calculated}/F_{tabulated}$	45.23			
R^2	0.9848			

^a $F_{calculated} = SS_{regression}/MS_{residue}$

4 DISCUSSÃO GERAL

Além dos resultados e discussões presentes em cada um dos três artigos que compõem a presente Tese de Doutorado, uma discussão geral faz-se necessária a fim de correlacionar os resultados obtidos em cada um desses três artigos e também com os objetivos previamente traçados.

Conforme foi apresentado na revisão bibliográfica, existe um grande encorajamento frente à busca de fontes secundárias para a obtenção de REE, uma vez que estes são críticos para diversos setores da tecnologia, além da dependência externa em relação a China, que domina praticamente 60% da produção mundial desses elementos. Nesse contexto, o fosfogesso se destaca como uma alternativa promissora, uma vez que apresenta uma quantidade considerável de REE e é gerado em grande quantidade ao redor do mundo. Embora a literatura já tenha demonstrado que a obtenção de REE a partir de fosfogesso é possível, as eficiências relatadas são geralmente baixas ou são necessárias condições de operação muito drásticas. Frente a isso, o presente trabalho buscou escrutinizar as operações de lixiviação ácida convencional e lixiviação-assistida por ultrassom para recuperação de REE a partir de fosfogesso, visando a obtenção de elevada eficiência de lixiviação concomitantemente ao desenvolvimento de condições mais brandas e ambientalmente amigáveis. Sendo assim, uma sequência de três artigos foi planejada e implementada para atender a esses propósitos.

No primeiro artigo apresentado, a composição química e nanomineralógica do fosfogesso oriundo da desativada Indústria Carboquímica Catarinense foi obtida. Os resultados mostraram diversos elementos perigosos como Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Sr, por exemplo, em proporções de até 5% associados a partículas ultrafinas e nanominerais presentes no fosfogesso. Dessa forma, o fosfogesso oriundo da ICC mostrou um grande potencial poluente ao meio ambiente e risco toxicológico aos seres humanos. Além disso, foi verificado a presença de diversos REE, atingindo uma concentração de cerca de 5000 mg kg⁻¹, sendo Ce, La e Nd os mais abundantes. A presença desses elementos foi ainda atribuída a ocorrência de monazita, xenotima e fases amorfas contendo esses elementos. Portanto, como uma alternativa para o gerenciamento dos excedentes de fosfogesso, propôs-se seu uso como uma fonte secundária de REE.

Tendo em vista a potencialidade do fosfogesso para recuperação de REE, no segundo artigo avaliou-se a operação de lixiviação ácida convencional. Inicialmente, foi realizada uma

comparação entre um ácido mineral (ácido sulfúrico) e um ácido orgânico (ácido cítrico) como agentes de lixiviação em diferentes condições experimentais. Apesar do ácido cítrico ter-se mostrado promissor para a lixiviação de REE a partir de fosfogesso, além de ser um agente de lixiviação mais favorável do ponto de vista ambiental, o ácido sulfúrico levou a obtenção de valores de eficiência de lixiviação consideravelmente maiores em todas as condições estudadas. Dessa forma, a posterior otimização da lixiviação ácida convencional foi realizada apenas para o ácido sulfúrico. Os resultados obtidos através de delineamento composto central rotacional demonstraram que foi possível atingir uma eficiência de lixiviação de 90% nas condições de concentração de ácido sulfúrico de $2,9 \text{ mol L}^{-1}$, razão sólido/líquido de $1,7/20 \text{ g mL}^{-1}$ e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, foi possível observar que a cinética de lixiviação foi rápida e que o equilíbrio foi atingido em cerca de 20 minutos. Através do estudo do mecanismo de lixiviação usando o modelo *shrinking core*, foi possível verificar a ocorrência de reação química e difusão através da camada de produto, sendo esta última a etapa dominante.

Buscando condições de lixiviação ainda mais brandas, principalmente em relação a concentração de ácido sulfúrico, e conhecendo a potencialidade do ultrassom para intensificação de processos, no terceiro artigo foi investigada a lixiviação assistida por ultrassom. Foi utilizado um sistema de sonda ultrassônica e, para evitar o superaquecimento do meio de lixiviação, foi utilizado um banho de água que permitiu a estabilização da temperatura em torno de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, foi utilizada uma razão sólido/líquido de $1,7/20 \text{ g mL}^{-1}$, definida como condição ótima no segundo artigo. Através de otimização estatística, também realizada por delineamento composto central rotacional, foi obtida uma eficiência de lixiviação de 84% nas condições de concentração de ácido sulfúrico de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, amplitude ultrassônica de 77% e pulso de 93,6%. Em condição de silêncio, a eficiência de lixiviação obtida foi de 68%, o que comprova a contribuição do ultrassom na lixiviação de REE a partir de fosfogesso. Além disso, o estudo cinético demonstrou que o ultrassom teve um importante efeito no tempo de equilíbrio. Com o uso do ultrassom, o equilíbrio foi atingido em cerca de 20 minutos, enquanto que para a condição de silêncio, o equilíbrio não foi atingido dentro dos 60 minutos de experimento. Além disso, o modelo *shrinking core* mostrou que, tanto a lixiviação assistida por ultrassom como a lixiviação em condição de silêncio, foram controladas por difusão através da camada de produto e, além disso, o ultrassom levou a uma diminuição da resistência à difusão. Por final, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura foi verificado que os efeitos do ultrassom levaram a uma grande diminuição do

tamanho de partícula do fosfogesso, o que contribui para um contato mais efetivo com o agente de lixiviação e, conseqüentemente, uma melhora na eficiência.

Em resumo, os resultados encontrados no presente trabalho, através dos três artigos apresentados, demonstraram o potencial do fosfogesso de ser usado como uma fonte secundária de REE, a possibilidade de usar a operação de lixiviação para essa finalidade e o efeito sinérgico do ultrassom. O valor de eficiência de lixiviação obtido através de lixiviação ácida convencional (segundo artigo) foi consideravelmente superior a diversos trabalhos da literatura. A lixiviação assistida por ultrassom (terceiro artigo) levou a uma eficiência de lixiviação ligeiramente inferior quando comparada ao valor obtido através de lixiviação convencional, cerca de 7% inferior. No entanto, o ultrassom possibilitou o uso de uma concentração de ácido sulfúrico cerca de 5 vezes inferior. Além disso, a lixiviação assistida por ultrassom demonstrou vantagens em relação a outros processos relatados na literatura, sendo as mais atrativas a obtenção de alta eficiência de lixiviação (84%) mesmo com o uso de uma solução de ácido sulfúrico de baixa concentração ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) e um curto tempo (20 minutos).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizada a caracterização química e nanomineralógica do fosfogesso e a avaliação das operações de lixiviação ácida convencional e lixiviação assistida por ultrassom para recuperação de REE.

Foi verificado que o fosfogesso é composto principalmente por gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Quanto à composição química, foi demonstrado que o fosfogesso é composto principalmente por Ca (25,55%) e S (17,52%). Menores percentuais de Al, Fe, P e Ti também foram encontrados. Elementos tóxicos como Ba, Co, Cr, Cu e Pb, entre outros, foram verificados associados a partículas ultrafinas e nanominerais presentes no fosfogesso. A concentração de REE encontrada foi de cerca de 5000 mg kg^{-1} , sendo os de concentração predominante o Ce (2407,2 mg kg^{-1}), o La (953,9 mg kg^{-1}) e o Nd (1103,2 mg kg^{-1}). Além disso, esses elementos se mostraram associados à presença de monazita, xenotima e fases amorfas contendo esses elementos.

Através de lixiviação ácida convencional, foi possível obter uma eficiência de lixiviação de REE a partir de fosfogesso de 90% nas condições de concentração de ácido sulfúrico de 2,9 mol L^{-1} , razão sólido/líquido de 1,7/20 g mL^{-1} e temperatura de 55 °C. A partir das curvas cinéticas, foi verificado que a lixiviação ácida convencional foi rápida, atingindo o equilíbrio em cerca de 20 min. Além disso, através da elucidação do mecanismo de lixiviação foi possível verificar que tanto a reação química na superfície quanto a difusão através da camada de produto ocorreram, sendo que a etapa que governou a lixiviação foi a difusão.

Já a lixiviação assistida por ultrassom levou a obtenção de uma eficiência de lixiviação de 84%, nas condições de concentração de ácido sulfúrico de 0,6 mol L^{-1} , amplitude ultrassônica de 77% e pulso de 93,6%. Esse valor de eficiência de lixiviação foi cerca de 20% superior quando comparado ao valor obtido em condição de silêncio. O equilíbrio de lixiviação com a assistência do ultrassom foi atingido em cerca de 20 minutos, enquanto que para a condição de silêncio, o equilíbrio não foi verificado dentro de 60 minutos. Em relação ao mecanismo de lixiviação, a difusão através da camada de produto foi a etapa dominante tanto para a lixiviação assistida por ultrassom como para a lixiviação em condição de silêncio. Ainda acerca do mecanismo de lixiviação, foi verificado um aumento da taxa aparente de difusão com o uso do ultrassom ($k_d = 0,0317 \text{ min}^{-1}$) quando comparada com a condição de silêncio ($k_d = 0,0080 \text{ min}^{-1}$). Por fim, a caracterização da amostra de fosfogesso antes e após a lixiviação revelou que não houve nenhuma alteração considerável da característica

mineralógica. Já com relação ao tamanho de partícula do fosfogesso, um considerável decréscimo foi observado após a lixiviação assistida por ultrassom. Isso foi atribuído aos efeitos físicos do ultrassom (*streaming* acústico, microjatos e ondas de choque).

Portanto, o presente estudo demonstrou que a recuperação de REE a partir de fosfogesso através da operação de lixiviação, principalmente com a assistência do ultrassom, é uma alternativa potencial tanto no gerenciamento desse resíduo perigoso, como para a obtenção de elementos que são críticos para a economia moderna. O método proposto de lixiviação assistida por ultrassom mostrou um grande potencial, permitindo a obtenção de elevada eficiência de lixiviação com o uso de uma baixa concentração de ácido sulfúrico, relativa baixa temperatura e baixo consumo de tempo quando comparado a outros métodos já relatados. Isso repercute em um menor custo operacional, menor consumo de reagente e menor geração de resíduos, com uma abordagem mais ambientalmente amigável.

6 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Como sugestões para trabalhos futuros na área citam-se:

- i) avaliar o potencial do uso de outros ácidos orgânicos, como o ácido acético, por exemplo, na lixiviação convencional de REE a partir de fosfogesso;
- ii) avaliar a possibilidade do uso desses ácido orgânicos também na lixiviação assistida por ultrassom de REE a partir de fosfogesso;
- iii) investigar o uso de outras operações alternativas para promover a lixiviação de REE a partir de fosfogesso em condições brandas, como a lixiviação assistida por micro-ondas e o uso de fluído supercrítico;
- iv) estudar alternativas para a recuperação de REE a partir dos lixiviados obtidos, como o desenvolvimentos de adsorventes seletivos;
- v) verificar possibilidades de aplicação para o resíduo de fosfogesso obtido após a lixiviação dos REE.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CTEM/CNPq, 1994.
- ABU-EISHAH, S. I.; ABU-JABAL, N. M. Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process. **Chemical Engineering Journal**, v. 81, p. 231–250, 2001.
- AL-THYABAT, S.; ZHANG, P. In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes. **Hydrometallurgy**, v. 153, p. 30–37, 2015a.
- AL-THYABAT, S.; ZHANG, P. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 124, p. 143–150, 2015b.
- ALLEN, B. et al. Systematic dose-response of environmental epidemiologic studies: Dose and response pre-analysis. **Environment International**, v. 142, p. 105810, 2020.
- ANTONICK, P. J. et al. Bio- and mineral acid leaching of rare earth elements from synthetic phosphogypsum. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 132, p. 491–496, 2019.
- ASHOKKUMAR, M. et al. **Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry**. 1. ed. Berlin: Springer, 2016.
- ATWOOD, D. A. **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, p. 1285–1303, 2019.
- BEHERA, S. S. et al. Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent. **Hydrometallurgy**, v. 185, p. 61–70, 2019.
- BINNEMANS, K. et al. Recovery of rare earths from industrial waste residues: A concise review. In: 3rd International Slag Valorisation Symposium. **Anais [...]**. Leuven, 2013.
- BORGES, R. C. et al. Radioactive characterization of phosphogypsum from Imbituba, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 126, p. 188–195, 2013.
- BORGES, R. C. et al. Instrumental neutron activation analysis, gamma spectrometry and geographic information system techniques in the determination and mapping of rare earth element in phosphogypsum stacks. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, p. 705, 2016.
- BUI, T. Q.; NGO, H. T. M.; TRAN, H. T. Surface-protective assistance of ultrasound in synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles and in preparation of mono-core magnetite-silica nanocomposites. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, p. 323–330, 2018.
- CALDERÓN-MORALES, B. R. S. et al. Valorization of phosphogypsum in cement-based

- materials: Limits and potential in eco-efficient construction. **Journal of Building Engineering**, v. 44, p. 102506, 2021.
- CÁNOVAS, C. R. et al. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 847–857, 2018.
- CÁNOVAS, C. R. et al. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 225–235, 2019.
- CARICCIO, V. L. et al. Mercury Involvement in Neuronal Damage and in Neurodegenerative Diseases. **Biological Trace Element Research**, v. 187, p. 341–356, 2019.
- CHARALAMPIDES, G. et al. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, p. 126–135, 2015.
- CHEN, C. L. et al. Arsenic in Drinking Water and Risk of Urinary Tract Cancer: A Follow-up Study from Northeastern Taiwan. **Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention**, v. 19, p. 101–110, 2010.
- CHEN, D.; SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. **Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- CHERNYSH, Y. et al. Phosphogypsum Recycling: A Review of Environmental Issues, Current Trends, and Prospects. **Applied Sciences**, v. 11, p. 1575, 2021.
- CNEN. Comissão Nacional De Energia Nuclear. Resolução N° 113, de 24 de agosto de 2011. Dispõe sobre o nível de isenção para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira. 2011. Disponível em: < https://www.gov.br/cnen/pt-br/aceso-a-informacao/atos-normativos-cnen/comissao_deliberativa/resolucoes/2011/rs_cnencd_113_2011.pdf>. Acesso em 24 de nov. de 2022.
- COSTIS, S. et al. Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 221, p. 106699, 2021.
- DE CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P. **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Analytical Applications of Ultrasound**. 1. ed. United Kingdom: Elsevier, 2007.
- DE SOUSA-FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. *Química Nova*, v. 37, p. 753–760, 2014.
- DIEHL, L. O. et al. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 40, p. 24–29, 2018.
- DUTRIZAC, J. E. The behaviour of the rare earth elements during gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 174, p. 38–46, 2017.
- EL-DIDAMONY, H. et al. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore

processing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 596–602, 2013.

FENG, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WEISS, J. **Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing**. 1. ed. New York: Springer, 2011.

GASSER, M. S. et al. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, p. 120762, 2019.

GENNARI, R. F. et al. Phosphogypsum analysis: total content and extractable element concentrations. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011. **Anais [...]**. Belo Horizonte, 2011.

GILMOUR, R. **Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology and Economics**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

HAMMAS-NASRI, I. et al. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. **International Journal of Mineral Processing**, v. 149, p. 78–83, 2016.

ISMAIL, Z. H. et al. Leaching of Some Lanthanides from Phosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids. **Arab Journal of Nuclear Science and Applications**, v. 48, p. 37–50, 2015.

IUPAC. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge: RSC Publishing, 2005.

JHA, M. K. et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 2–26, 2016.

JOWITT, S. M. et al. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1–7, 2018.

KEDRINSKII, V. K. The role of cavitation effects in the mechanisms of destruction and explosive processes. **Shock Waves**, v. 7, p. 63–76, 1997.

KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. The Physical and Chemical Effects of Ultrasound. In: FENG, H.; BARBOSA-CANOVAS, G. WEISS, J. (Eds.). **Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing**. Food Engineering Series. New York: Springer, 2011. p. 65–105.

KOURAIM, M. N.; FAWZY, M. M.; HELALY, O. S. Leaching of Lanthanides from Phosphogypsum Waste using Nonyl Phenol Ethoxylate Associated with HNO₃ and HCl. **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research**, v. 16, p. 31–44, 2014.

LAMBERT, A. et al. Innovative Application of Microwave Treatment for Recovering of Rare Earth Elements from Phosphogypsum. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p. 16471–16481, 2018.

LÈBRE, É.; CORDER, G.; GOLEV, A. The Role of the Mining Industry in a Circular Economy. **Journal of Industrial Ecology**, v. 00, p. 1–11, 2017.

LEE, Y.; DACASS, T. Reducing the United States' risks of dependency on China in the rare earth market. **Resources Policy**, v. 77, p. 102702, 2022.

LI, S.; MALIK, M.; AZIMI, G. Extraction of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Using Mineral Acids: Process Development and Mechanistic Investigation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, p. 102–114, 2022.

LIANG, H. et al. Rare earths recovery and gypsum upgrade from Florida phosphogypsum. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 34, p. 201–206, 2017.

LOKSHIN, E. P.; TAREEVA, O. A.; ELIZAROVA, I. P. A study of the sulfuric acid leaching of rare-earth elements, phosphorus, and alkali metals from phosphodihydrate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, p. 958–964, 2010.

LOTTERMOSER, B. G. **Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts**. 3. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2010.

MARCHI, G. et al. Research Perspectives on the Use of Phosphogypsum in the Brazilian Cerrado. **Journal of Agriculture Food and Development**, v. 6, p. 22–30, 2020.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111–117, 2005.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

MAZZILI, B. P. Mineração de Fosfato e Produção de Ácido Fosfórico. In: REIS, R. G. DOS (Ed.). **NORM: guia prático**. Rio de Janeiro: [s.n.], p. 89–98.

MOREIRA, R. H. et al. Extraction of natural radionuclides in TENORM waste phosphogypsum. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 6664–6668, 2018.

MWEWA, B. et al. Recovery of rare earth elements from acid mine drainage: A review of the extraction methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, p. 107704, 2022.

NEWMAN, L. S. Toxic Inhalational Lung Injury. In: SPIRO, S. G.; SILVESTRI, G. A.; AGUSTÍ, A. (Eds.). **Clinical Respiratory Medicine**. [s.l.]: Elsevier, 2012. p. 682–689.

NI'AM, A. C. et al. Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 137–145, 2019.

OLIVEIRA, M. L. S. et al. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 34–47, 2012.

PEREIRA, H. A. et al. A multivariate approach at the thermodynamic properties of rare earth elements. **Thermochimica Acta**, v. 678, p. 178315, 2019.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.

- PRESTON, J. S. et al. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product . Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 41, p. 1–19, 1996.
- REISMAN, D. J.; WEBER, R. J.; NORTHEIM, C. M. **Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2013.
- ROYEN, H.; FORTKAMP, U. Rare Earth Elements - Purification, Separation and Recycling (Report number C 211). IVL Swedish Environmental Research Institute, 2016.
- RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J.; AROCENA, J. M. Radioactiity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. **Waste Management & Research**, v. 13, p. 407–423, 1995.
- RYCHKOV, V. N. et al. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 674–681, 2018.
- SANTOS, A. J. G. et al. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 87, p. 52–61, 2006.
- SHIVARAMAIAH, R. et al. Location and stability of europium in calcium sulfate and its relevance to rare earth recovery from phosphogypsum waste. **American Mineralogist**, v. 101, n. 8, p. 1854–1861, 2016.
- SILVA, L. F. O. et al. Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogypsum of the fertilizer industry and implications on human exposure. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5117–5122, 2010.
- SILVA, L. F. O. et al. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. **Chemosphere**, v. 286, p. 131513, 2021a.
- SILVA, L. F. O. et al. Dispersion of hazardous nanoparticles on beaches around phosphogypsum factories. **Marine Pollution Bulletin**, v. 169, p. 112493, 2021b.
- SIMANDL, G. J. Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. **Mineralium Deposita**, v. 49, n. 8, p. 889–904, 2014.
- SINGH, M.; GARG, M.; REHSI, S. S. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 7, p. 3–7, 1993.
- STANKOVIC, S. et al. Heavy Metals in Seafood Mussels. Risks for Human Health. In: LICHTFOUSE, E.; SCHWARZBAUER, J.; ROBERT, D. (Eds.). **Environmental Chemistry for a Sustainable World**. Dordrecht: Springer, 2012. p. 311–373.
- SUSLICK, K. S. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, v. 260, p. 80–86, 1989.
- SUSLICK, K. S. et al. Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Philosophical**

Transactions of the Royal Society of London A, v. 357, p. 335–353, 1999.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: LUCH, A. (Ed.). **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. Basel: Springer, 2012. p. 133–164.

THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: Science and Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 1215–1249, 1999.

TOACHE-PÉREZ, A. D. et al. Selective Leaching and Recovery of Er, Gd, Sn, and in from Liquid Crystal Display Screen Waste by Sono-Leaching Assisted by Magnetic Separation. **ACS Omega**, v. 7, p. 31897–31904, 2022.

TUNSU, C.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. **Hydrometallurgy**, v. 144–145, p. 91–98, 2014.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Background Information Document: Statistical Procedures for Certifying Phosphogypsum for Entry Into Commerce, As Required by Section 61.207 of 40 CFR Part 61, Subpart R. National Emission Standards for Hazardous Pollutants. Washington D.C., 1998. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-07/documents/00000c84.pdf>>. Acesso em 24 de nov. de 2022.

VALKOV, A. V. et al. Phosphogypsum Technology with the Extraction of Valuable Components. **Procedia Chemistry**, v. 11, p. 176–181, 2014.

VEEKEN, A. H. M.; HAMELERS, H. V. M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 129–136, 1999.

VONCKEN, J. H. L. **The Rare Earth Elements: An Introduction**. 1 ed. Cham: Springer, 2016.

WALAWALKAR, M.; NICHOL, C. K.; AZIMI, G. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 195–204, 2016.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1217–1232, 1995.

WENG, Z. et al. A Detailed Assessment of Global Rare Earth Element Resources: Opportunities and Challenges. **Economic Geology**, v. 110, p. 1925–1952, 2015.

WU, S. et al. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, n. October 2017, p. 774–800, 2018.

YIN, S. et al. Ultrasound-assisted leaching of rare earths from the weathered crust elution-deposited ore using magnesium sulfate without ammonia-nitrogen pollution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 41, p. 156–162, 2018.

ZEPF, V. **Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets.** 1. ed. Heidelberg: Springer, 2013.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements.** 1. ed. Cham: Springer, 2016.

ZHU, L. et al. Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: Spatial distribution and vertical variation. **Environment International**, v. 33, p. 302–308, 2007.

NUP: 23081.058098/2023-31

Prioridade: Normal

Ato de entrega de dissertação/tese

134.334 - Dissertação e tese

COMPONENTE

Ordem	Descrição	Nome do arquivo
1	Tese de doutorado (134.334)	Tese Sabrina Frantz Lütke final.pdf

Assinaturas

24/04/2023 11:22:00

SABRINA FRANTZ LÜTKE (Aluno de Pós-Graduação)
02.10.06.02.0.0 - PG Química -Doutorado - 42002010012D8

28/04/2023 11:11:27

GUILHERME LUIZ DOTTO (PROFESSOR DO MAGISTÉRIO SUPERIOR)
07.34.00.00.0.0 - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQ

Código Verificador: 2666027

Código CRC: c46417fb

Consulte em: <https://portal.ufsm.br/documentos/publico/autenticacao/assinaturas.html>

