



AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS PARA A RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS(Y), Sn, Ti, Zr, Nb E Ta DE UM CONCENTRADO POLIMINERÁLICO

LEMOS, F. A., SILVA, J.V.M., SILVA, W.R.B., NASCIMENTO, M., SOARES, P.S.M.

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais.
flaviodealmeidalemos@gmail.com

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a recuperação de estanho, tântalo, terras-raras (ítrio), nióbio e zircônio, contidos em um concentrado polimerálico de baixo teor da mina de Pitinga (AM). Um estudo comparativo foi realizado entre as rotas de *baking* ácido e lixiviação alcalina/clorídrica. Os melhores resultados foram obtidos para a rota de *baking* ácido que atingiu valores de 79% para Nb, 32% para Y e 26% para Ta. A análise estatística da etapa de *baking* mostrou que a temperatura do forno foi a variável mais significativa na recuperação dos elementos analisados, sugerindo que a sua redução poderia favorecer uma melhora na extração, principalmente de Nb e Ta. A rota de lixiviação alcalina/clorídrica foi mais seletiva, particularmente para Y e Th, com valores máximos de extração de 43,0% e 27,5%, respectivamente e com extrações reduzidas para os demais elementos analisados.

PALAVRAS-CHAVE: Xenotima, *Baking* ácido, Lixiviação alcalina, Lixiviação clorídrica.

ABSTRACT

The objective of this work was the recovery of tin, tantalum, rare earths(yttrium), niobium and zirconium contained in a low grade polyminerale concentrate from Pitinga (AM) mine . A comparative study was carried out between the routes of acid baking and alkaline/hydrochloric leaching. The best results were obtained for the acid baking route reaching values of 79% for Nb, 32% for Y and 26% for Ta. The statistical analysis of the acid baking step showed that the temperature of the oven was the most significant variable in the recovery of the analyzed elements, suggesting that the its reduction could favor an improvement in the extraction, mainly of Nb and Ta. The route using alkaline/hydrochloric leaching was more selective particularly for Y and Th, with maximum extraction values of 43.0% and 27.5%, respectively and with reduced extractions for the other elements analyzed.

KEYWORDS: Xenotime, Acid baking, Alkaline leaching, Chloride leaching.

1. INTRODUÇÃO

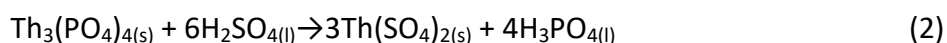
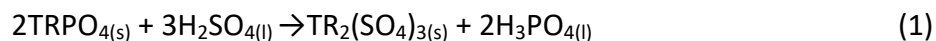
A Mineração Taboca opera a mina de Pitinga em Presidente Figueiredo - AM e produz concentrados de cassiterita. No passado, produziu concentrados de xenotima, um mineral rico em elementos de terras raras (ETR) da fração pesada, a partir de um minério aluvionar (Barbosa, 2001).

Presentemente, o minério aluvionar encontra-se esgotado em Pitinga, e a Mineração Taboca lavra o minério da denominada rocha sã que tem características poliminerálicas. A complexidade do processamento deste minério para o aproveitamento econômico integral dos diversos minerais presentes, constitui-se um desafio tecnológico a ser superado (Dutra, 2015).

A partir de um concentrado obtido do minério poliminerálico da mina de Pitinga, o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar rotas de metalurgia extrativa para a recuperação de terras raras (Y), Ta, Nb, Sn, Zr e Th. As rotas de processamento avaliadas foram aquelas tradicionalmente aplicadas para minérios fosfatados de ETR.

A literatura cita basicamente duas rotas para processamento de minerais fosfatados de ETR: uma alcalina, empregando hidróxido de sódio e, outra ácida utilizando ácido sulfúrico. Os trabalhos de Gupta and Krishnamurthy (2005), Habashi (1997) e Kim & Osseo-Asare (2012) descrevem detalhadamente ambas as rotas.

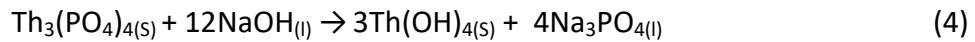
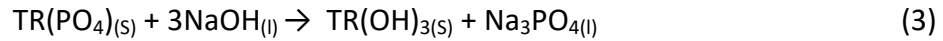
De uma forma geral, na rota ácida, os ETR e o tório, presentes no minério fosfatado, são convertidos para sulfatos por *baking* ácido ou por lixiviação ácida, de acordo com as reações (1) e (2). A lixiviação do tório pode elevar o consumo de ácido requerido no processo.



O *baking* ácido foi empregado por Lim et al. (2016) visando extrair ETR a partir de um minério silicatado de zircônio proveniente da Austrália. Os pesquisadores elaboraram um planejamento estatístico empregando como variáveis o tempo, a temperatura de *baking*, o consumo de ácido sulfúrico, a granulometria das partículas de minério e a temperatura de lixiviação. Os resultados mostraram que o processo pode atingir valores de eficiência de extração de terras raras de até 98%. As melhores condições de processo foram alcançadas quando o tempo de *baking* foi de 3 horas, a temperatura de 320°C e com consumo específico de ácido de 3,2 t de H₂SO₄/t de minério. As elevações da temperatura do *baking* e da quantidade de ácido empregados favoreceram a extração do ítrio, enquanto a redução da granulometria do minério aumentou as extrações de La e Ce. No *baking* ácido, a química envolvida apresenta aspectos a serem melhor estudados (Demol et al. 2018).

Barbosa (2001), por sua vez, reporta a lixiviação direta com ácido sulfúrico de um minério de zirconita e terras raras proveniente da mina de Pitinga (AM), sem a utilização da etapa de *baking*. Os resultados, porém não foram satisfatórios.

Na rota de processamento por fusão ou lixiviação alcalina, os fosfatos de terras-raras e tório são convertidos a hidróxidos como descrito nas equações (3) e (4).



Os hidróxidos de terras raras formados podem ser recuperados em um segundo estágio por lixiviação clorídrica, com a purificação do licor gerado, realizada usualmente por extração por solventes ou troca iônica.

O presente trabalho apresenta um estudo comparativo entre as rotas e *baking* sulfúrico e de lixiviação alcalina sob pressão seguido de lixiviação clorídrica para processamento de um concentrado mineral poliminerálico, contendo ETR e outras fases minerais de interesse comercial.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra original utilizada foi fornecida pela Mineração Taboca e, consiste do ROM que alimenta o moinho de barras da unidade de processamento de cassiterita da mina de Pitinga - AM.

De acordo com os resultados prévios de caracterização tecnológica (Neumann, 2018) os baixos teores nessa amostra exigiram um processamento preliminar em espirais para obtenção de um concentrado que, posteriormente, foi cominuído à 80% passante em peneira de 106 mm (Matiolo, 2018). A caracterização tecnológica deste concentrado, utilizado para os ensaios, foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) (método de Ritveld) (Bruker- AXS D4, Co K α 40 KV, 40 mA). Os resultados semiquantitativos para as fases minerais são apresentados na Tabela 1. O concentrado também foi caracterizado semiquantitativamente por Florescência de Raios-X (FRX) (AXIOS Max, Panalytical) e quantitativamente por Espectrofotometria de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES Horiba, Ultima 2).

Tabela 1 – Análise quantitativa do concentrado mineral por DRX (Neuman, 2018).

Fase	% em massa	Fase	% em massa	Fase	% em massa
Caolinita (BISH)	0,4	Magnetita	0,4	Fluocerita-(Ce)	0,3
Quartzo	19,2	Polilitionita	5,0	Pirocloro	0,8
Zircão	15,5	Gagarinita-(Y)	0,9	Hedenbergita	5,3
Goetita	0,5	Torita	0,1	Annita – Mica	0,1
Ilmenita	2,2	Albita	19,2	Ortoclásio	2,6
Microclínio interm.	0,0	Riebeckita	2,9	Microclínio máx.	10,2
Xenotima	0,5	Columbita-(Fe)	0,9	Criolita	6,2
Hematita	4,0	Cassiterita	1,5	Fluorita	1,5

2.1. *Baking* sulfúrico

Para cada ensaio de *baking* sulfúrico foi utilizada uma massa de 20,0 g do concentrado poliminerálico, em um cadinho de porcelana, e acrescido ácido sulfúrico de grau analítico, respeitando a razão ácido/concentrado apresentada na Tabela 2. Após misturar os dois reagentes com auxílio de bastão de vidro, o cadinho foi levado a um forno mufla com potência de 6,0 kW, sendo mantidos os tempos e as temperaturas descritas.

Tabela 2. Planejamento de experimentos para o baking ácido, lixiviação e lavagem.

Teste	Baking			Lixiviação			Lavagem
	Razão H ₂ SO ₄ / Amostra (t/t)	Tempo (h)	Temperatura do Forno (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Teor de Sólidos (%)	Razão H ₂ O/ Amostra (t/t)
1	1,0	3	700	0,5	25	33	2,0
2	1,0	3	500	1,0	5	33	2,0
3	1,0	1	700	0,5	5	25	2,0
4	0,5	3	500	0,5	25	25	2,0
5	1,0	1	500	1,0	25	25	2,0
6	0,5	1	700	1,0	25	33	2,0
7	0,5	3	700	1,0	5	25	2,0
8	0,5	1	500	0,5	5	33	2,0

Após a etapa de *baking* e resfriamento, o material contido no cadinho foi transferido para um reator de vidro mantendo a razão água destilada/amostra em dois níveis previamente estabelecidos. Nas lixiviações realizadas à temperatura ambiente foi utilizado um agitador magnético de marca IKA, modelo C-Mag HS7, respeitando-se o tempo de lixiviação do ensaio. Nas lixiviações realizadas a 5°C foi empregado um shaker de marca Láctea. Ao término das lixiviações, as suspensões foram filtradas à vácuo em funil de büchner. A torta obtida foi lavada com água destilada, havendo a mistura do licor de lixiviação com a solução obtida na lavagem. O resíduo resultante da lixiviação foi seco em estufa de secagem, por um período de 24h à 60°C. Foram determinadas as composições dos resíduos de lixiviação empregando as técnicas de ICP-OES e FRX.

2.2. Lixiviação alcalina/clorídrica

Os ensaios de lixiviação alcalina foram conduzidos em uma autoclave confeccionada em liga Inconel, da marca Parr, acoplada a um controlador de agitação e temperatura. Uma massa de 20,0g de concentrado foi adicionada a um copo de teflon, juntamente com o agente lixiviante (NaOH + H₂O) em quantidades descritas na Tabela 3.

Após a etapa de lixiviação alcalina sob pressão, as suspensões resultantes foram filtradas a vácuo. Os resíduos sólidos das lixiviações foram lavados com 200 mL de água destilada a 80°C, sendo as soluções analisadas por ICP-OES. Os resíduos sólidos foram secos em estufa por um período de 24h a 60°C e analisados por ICP-OES e FRX.

A segunda etapa desta rota hidrometalúrgica consistiu de lixiviação clorídrica empregando cerca de 10 g do resíduo gerado na lixiviação alcalina. A esta massa foram adicionados 90 mL de solução de HCl 1,0 mol/L. O sistema reacional consistiu de um bécher de vidro com tampa de acrílico, que acondicionava as suspensões que foram agitadas por um período de 3 horas e mantidas a 90°C, empregando um agitador magnético com aquecimento da marca Ika.

As suspensões lixiviadas foram filtradas à vácuo, com os resíduos sendo lavados com 90 mL de água destilada à temperatura ambiente. A solução resultante da mistura do licor de lixiviação com água de lavagem foram analisados por ICP-OES e FRX. Os resíduos de lixiviação foram submetidos aos mesmos procedimentos anteriores e as suas composições também foram determinadas por ICP-OES e FRX.

Tabela 3. Planejamento de experimentos para a lixiviação alcalina.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa de NaOH (g)	Teor de sólidos (%)
1	150	160	3,53	11
2	200	160	3,53	20
3	150	240	3,53	20
4	200	240	3,53	11
5	150	160	5,30	20
6	200	160	5,30	11
7	150	240	5,30	11
8	200	240	5,30	20

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 apresenta a análise química do concentrado poliminerálico utilizados nos ensaios.

Tabela 4. Análise química do concentrado mineral.

Elementos (%)												
Nb	Sn	Ta	Th	Y	Zr	Rb	Hf	Pb	F	Si	Fe	Al
0,51	1,18	0,068	0,65	0,053	5,54	0,37	0,39	0,26	3,7	25,43	3,71	6,21

3.1 *Baking* sulfúrico

A Figura 1a apresenta os resultados de extração para os elementos Nb, Sn, Ta, Th, Y e Zr de amostras que foram submetidas a *baking* ácido seguida de uma lixiviação com água. Os resultados variaram entre 2,19% e 79,45% para Nb, 0,14% e 0,94% para Sn, 0,83% e 26,08% para Ta, 42,37% e 100% para Th, 22,77% e 32,16% para Y e 2,04% e 4,52% para Zr.

Nas Figuras 2a a 2d são apresentados diagramas de Pareto dos efeitos das variáveis de processo para a extração de Ta, Nb, Sn e Y. Como pode ser visto dentre as variáveis escolhidas, somente a temperatura do *baking* afeta significativamente a extração de Ta, Nb e Sn, indicando que a redução da temperatura do forno tende a elevar a recuperação destes três metais. Na análise estatística para o Y, Zr e Th, nenhuma das variáveis estudadas se mostrou significativa, dentro dos limites fixados para o estudo.

Com esses resultados foi possível verificar três grupos de elementos no que diz respeito aos comportamentos de extração. Um primeiro grupo formado por Sn e Zr que não são, ou são pouco lixiviados. Um segundo grupo formado por Ta e Nb que apresentaram comportamentos muito similares de extração, superiores ao primeiro grupo. E, um terceiro grupo de elementos composto por Y e Th. Assim, acredita-se que a partir da separação gravimétrica da cassiterita como já ocorre atualmente na instalação industrial de Pitinga, um potencial fluxograma de processo hidrometalúrgico poderia ser examinado de forma a contemplar duas etapas: uma primeira para recuperação de Nb, Ta e uma segunda e para recuperação de Th e terras-raras. Os resultados apresentados indicam que Zr não é lixiviado nas condições experimentais estudadas, sendo assim, há de se verificar a possibilidade de sua recuperação com a realização de ensaios suplementares.

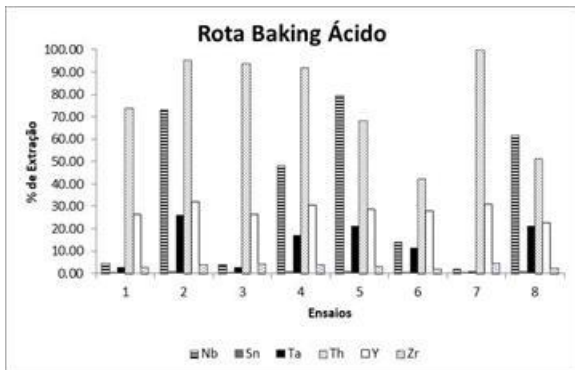


Figura 1a. Resultados de extração dos experimentos de baking ácido.

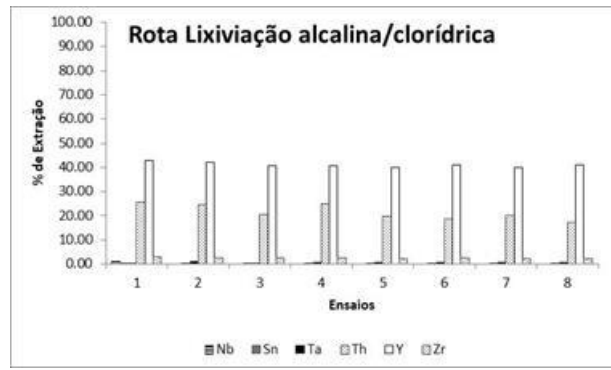


Figura 1b. Resultados de extração dos experimentos da rota alcalina/clorídrica.

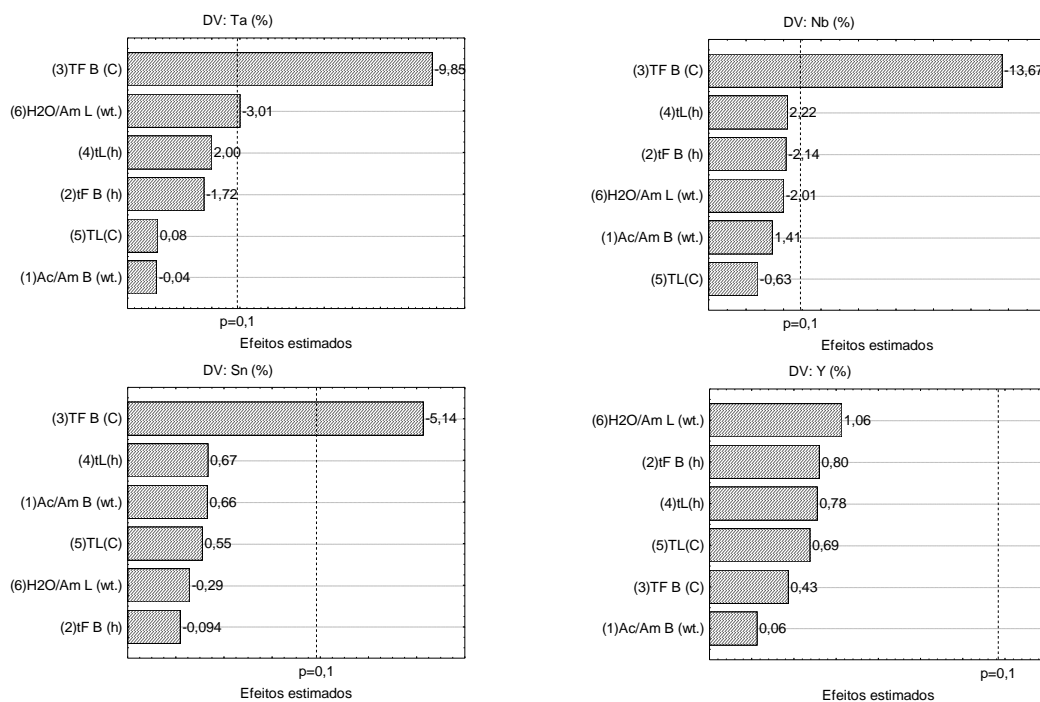


Figura 2. Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis estimados para avaliação da rota de baking ácido para Ta(a), Nb(b), Sn(c) e Y(d).

3.2 Lixiviação alcalina/clorídrica.

Os resultados apresentados na Figura 1b indicam que a rota de digestão alcalina seguida de lixiviação clorídrica é promissora para recuperação de Y e Th. Para os demais elementos as extrações foram reduzidas. Os resultados em percentuais variaram entre 0,3% e 1,0% para Nb, 0,2% e 0,3% para Sn, 0,4% e 1,1% para Ta, 17,0% e 25,3% para Th, 39,7% e 42,9% para Y e 2,0% e 2,6% para Zr.

Como pode ser visto na Figura 1b os valores obtidos para extração de Y foram muito próximos a 40% em todos os testes. Assim, na Figura 4b observa-se que o efeito de nenhuma das variáveis testadas é significativa nos intervalos examinados.

Um aumento do nível da variável massa de NaOH adicionada pode acarretar uma redução no % de extração de Th no processo (Figura 4a).

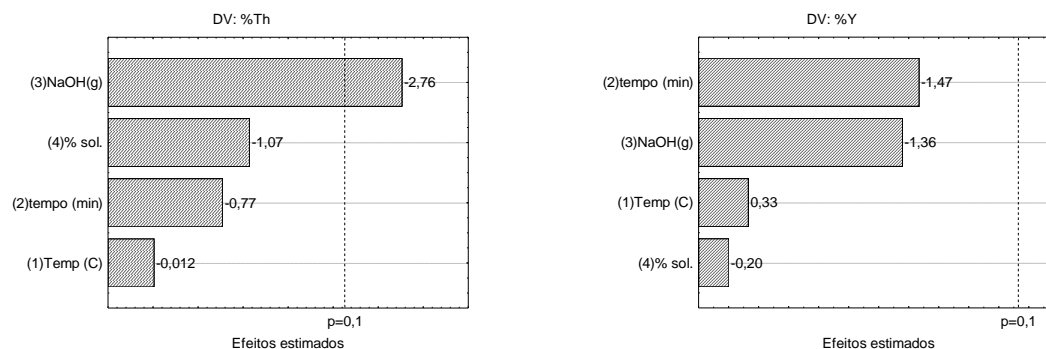


Figura 4. Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis estimados para avaliação da rota de digestão alcalina/lixiviação clorídrica para Th(a) e Y(b).

O seu efeito é negativo o que significa que uma maior massa de NaOH pode reduzir a extração de Th. Em relação a temperatura de lixiviação alcalina, a análise estatística indicou que o aumento do nível desta variável favoreceu a extração de nióbio, enquanto que sua redução melhora a recuperação de estanho.

4. CONCLUSÕES

O trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação preliminar das rotas de *baking* sulfúrico e lixiviação alcalina/clorídrica para processamento hidrometalúrgico de um concentrado mineral originário da mina de Pitinga – AM.

Os resultados obtidos nos ensaios indicaram que a rota de *baking* ácido apresentou uma maior eficiência de extração para Nb, Th, Ta e Y. A análise estatística sugere que a redução da temperatura do *baking* favorece a recuperação dos três primeiros metais e foi a única variável com efeito significativo sobre as suas recuperações, dentro dos limites propostos neste estudo.

A rota da lixiviação alcalina seguida de uma lixiviação clorídrica se mostrou seletiva para Y e Th, porém com uma eficiência de recuperação média de ítrio de apenas de 40% em todos os ensaios realizados. Assim para a recuperação integral de Nb, Ta, e Y contidos no concentrado, o *baking* sulfúrico parece ser a rota potencialmente mais vantajosa.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Mineração Taboca S.A, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Projeto INCT – PATRIA) e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

6. REFERÊNCIAS

- Barbosa, J. P. Lixiviação de um concentrado de xenotima. [Tese de Doutorado] Escola Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; 2001.
- Demol J., Ho E., Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800°C Hydrometallurgy 2018; 179; 254–267.
- Dutra I. As Atividades da Taboca e as Terras Raras de Pitinga. [III Seminário Brasileiro de Terras-Raras]. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro-RJ; 2015.
- Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2005. Extractive Metallurgy of Rare Earths. USA, NY: CRC press; 2005; 537.
- Habashi, F. Handbook of Extractive Metallurgy v. III, Germany, Weinheim: Wiley-VCH; 1977.
- Lim H., Ibane D., Eksteen J. Leaching of rare earths from fine-grained zirconosilicate ore Journal of Rare Earths 2016; 9; 34.
- Matiolo E. Ensaios de concentração física da amostra de Pitinga. [Relatório Interno]. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC; 2018.
- Newman R. Caracterização Tecnológica da amostra da mina de Pitinga. [Relatório Final – Proterras In: Nascimento]. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC; 2018.
- Sadri F., Rashchi F., Amini A. Hydrometallurgical digestion and leaching of Iranian monazite concentrate containing rare earth elements Th, Ce, La and Nd.. International Journal of Mineral Processing; 2017; 159; 7–15.
- Soltani F., Abdollahy, M., Petersen J., Ram R., Becker M., Koleini J. S.M. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron rich fluorapatite concentrate: Part I: Direct baking of the concentrate Hydrometallurgy 2018; 177; 66–78.
- Soltani F., Abdollahy M., Petersen J., Ram R., Koleini J.S.M., Moradkhani D. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an ironrich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue. Hydrometallurgy 2019; 184; 29–38.