

# **Extração de terras-raras a partir de minerais fosfatados: avaliação de processos para uma amostra da Mina de Pitinga – AM**

## **Rare earth extraction from phosphate minerals: evaluation of process to a sample from Pitinga Mine– AM**

**Willen Rodrigues Braz da Silva**  
Bolsista PCI, Técnico em Química.

**Marisa Nascimento**  
Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

### **Resumo**

O presente trabalho visa explorar diferentes rotas de processos hidrometalúrgicos para lixiviação de minerais, averiguando através de seus resultados o melhor processo de extração de terras-raras, assim como outros elementos com valor agregado no concentrado de xenotima da mina de Pitinga. Os processos utilizados foram o baking sulfúrico seguido de lixiviação com água e lixiviação alcalina com posterior lixiviação clorídrica. Ao todo foram 16 testes, sendo oito de cada processo com variação de parâmetros como: temperatura de forno, temperatura de lixiviação, tempo de lixiviação, proporção ácido-amostra, proporção água-amostra, massa de NaOH e teor de sólidos. Os resultados mostram que houve resposta à variação dos parâmetros com visível impacto na extração dos elementos de interesse na amostra, mostrando que se pode melhorar a extração com a modificação de certos parâmetros.

**Palavras chave:** Xenotima, terras-raras, lixiviação, baking.

### **Abstract**

The objective of this work is explore different routes of hydrometallurgical process for mineral leaching, analyzing through the results the best rare earths extration process as well as other value-added elements in the xenotime concentrate of Pitinga mine. The processes used were sulfuric baking followed by water leaching and alkaline leaching with subsequent hydrochloric leaching. A total of 16 tests were performed, eight of each process varying parameters such as oven temperature, leaching temperature, leaching time, acid-sample proportion, water-sample proportion, NaOH mass and solids content. The results show that there was a response to the variation of the parameters with visible impact on the extraction of the elements of interest in the sample, showing that the extraction can be improved by modifying certain parameters.

**Key words:** Xenotime, rare-earths, leaching, baking.

## 1. Introdução

Xenotima é um fosfato mineral de ítrio com óxidos de elementos de terras-raras (ETRs), contendo aproximadamente 67% de cério, lantânio, praseodímio, neodímio, em proporções menores que as encontradas na monazita e bastnaesita, sendo a monazita, também um mineral fosfatado de ETRs e a bastnaesita um fluorcarbonato mineral de ETRs. Ainda, a xenotima, apresentando fórmula de  $YPO_4$ , pode ser encontrada associada à monazita em concentrações variando de 0,5-5,0%, em relação à monazita.

ETRs são um grupo de elementos químicos que incluem todos os lantanídeos, além do ítrio e escândio. Apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas peculiares, possuindo uma ampla aplicação, atraindo o interesse da indústria de tecnologia. (GUPTA, *et al.* 2004).

Devido à concentração de ETRs nos minérios aos quais se encontram associados, o processo de extração é, em geral complexo, necessitando de reações químicas enérgicas com o uso de vários tratamentos ácidos e/ou alcalinos.

A mina de Pitinga é conhecida como uma fonte de Cassiterita (estanho) e como consequência das características geológicas da reserva e do processamento mineral lá realizado outras fases minerais podem ser estudadas visando o seu aproveitamento econômico, dentre elas a xenotima (LIMA, 2009).

A multiplicidade do minério de Pitinga é um desafio tecnológico, devido a sua natureza polimetálica com elementos de interesse como terras-raras, estanho, tântalo, nióbio e zircônio (DUTRA, 2015).

Na literatura é possível encontrar 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 ambas as rotas.

De uma forma geral, na rota ácida, os ETRs e o tório, presentes no minério fosfatado, são convertidos para sulfatos por *baking* ácido ou por lixiviação ácida e solubilizados com água. A lixiviação do tório elevar o consumo de ácido requerido no processo. Na rota alcalina os ETRs são primeiramente levados a hidróxidos e em seguida solubilizados com lixiviação ácida.

Lim et al.(2016) utilizaram *baking* sulfúrico em amostra de silicato de zircônio para extração de ETRs,e os resultados mostraram uma extração de até 98%, como uma resposta direta da variação de temperatura de *baking* e da quantidade de ácido usado.

## 2. Objetivo

Explorar e comparar os efeitos de duas diferentes rotas metalúrgicas: de *baking* sulfúrico seguido de lixiviação com água e, de lixiviação alcalina com posterior lixiviação clorídrica na extração dos elementos zircônio, ítrio, titânio, nióbio, tântalo, estanho e tório a partir de uma amostra mineral originária da mina de Pitinga - AM.

### 3. Material e Métodos

A amostra original foi fornecida pela Mineração Taboca, e foi proveniente da mina de Pitinga - AM. Os resultados prévios de caracterização tecnológica do minério indicaram as fases minerais Xenotima, Gagarinita-(Y) e Fluocerita-(Ce), Zircão, Ilmenita, Torita, Columbita-(Fe), Cassiterita e Pirocloro como principais portadoras dos elementos de interesse nesse trabalho (NEUMANN, 2018). Os baixos teores dos elementos de interesse nessa amostra exigiram uma etapa preliminar de concentração em espirais (Matiolo, 2018). Ainda como resultado das atividades de concentração mineral o concentrado gerado foi cominuído à 80% passante em peneira de 106 mm. O concentrado foi caracterizado semiquantitativamente por Florescência de Raios-X (FRX) (AXIOS Max, Panalytical) e os elementos de interesse analisados quantitativamente por Espectrofotometria de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES Horiba, Ultima 2) (Tabela 1).

Tabela 1. Análises químicas do concentrado mineral.

<b>Análises quantitativas do concentrado obtidas por FRX (% em massa)</b>						
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>HfO<sub>2</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>
0,41	6,1	11,7	5,3	0,19	0,46	54,4
<b>F</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>MnO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>*PPC</b>
3,7	2,4	1,7	0,11	0,21	0,28	2,9
<b>Análises quantitativas do concentrado mineral obtidas por ICP-OES (ppm)</b>						
<b>Nb</b>	<b>Sn</b>	<b>Ta</b>	<b>Th</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	
5083	11751	678	6493	526	55426	

#### 3.1. Testes de baking sulfúrico/lixiviação aquosa

Foram realizados 8 testes de baking sulfúrico seguido de lixiviação aquosa, estudando-se as seguintes variáveis e seus respectivos níveis: relação ácido/amostra no baking (1 e 0,5 m/m), tempo de forno (1 e 3 horas), temperatura de forno (500 e 700 °C), tempo de lixiviação aquosa (0,5 e 1 hora), temperatura de lixiviação aquosa (5 e 30°C - ambiente) e relação água-amostra na lixiviação aquosa (2 e 3 m/m).

Partindo-se de amostras com massa de 20 g do concentrado mineral, foi realizada a etapa de baking sulfúrico. À massa de amostra em um cadinho de porcelana, foi adicionada uma massa de ácido sulfúrico P.A. (Vetec) previamente pesada, respeitando-se a proporção ácido-amostra (t/t) estabelecida para cada ensaio. Após misturarem-se os dois componentes com auxílio de bastão de vidro, o cadinho contendo mineral e ácido sulfúrico foi levado a um forno mufla (Fornação, potência 6 kW) para o baking ácido respeitando-se a temperatura e o tempo de forno de cada ensaio. Após essa etapa e resfriamento do cadinho, o conteúdo foi transferido para um reator de vidro contendo água destilada previamente pesada. Nesta etapa, de lixiviação, a massa de água destilada é estabelecida de acordo com a proporção água de lixiviação/amostra (t/t). As lixiviações à temperatura ambiente foram realizadas com auxílio de agitador magnético (IKA C-Mag HS7), respeitando-se o tempo de lixiviação de cada ensaio. Já as lixiviações realizadas a 5°C foram feitas com auxílio de um termômetro e uma cuba de resfriamento com agitação (Incubadora Shaker Láctea), onde foram resfriadas a água de lixiviação e a

de lavagem. Ao fim das lixiviações, filtrou-se a vácuo a suspensão obtida com auxílio de papel de filtro quantitativo previamente pesado, funil de Büchner, e um kitasato. Uma massa de água destilada estabelecida para cada ensaio foi adicionada para lavagem. A água de lavagem foi incorporada ao licor de lixiviação e encaminhados para análise química por ICP. O resíduo sólido foi seco em estufa por 24h a 60°C e encaminhado para análise química por FRX e ICP.

### **3.2. Ensaio de lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica**

Foram realizados 8 testes de lixiviação alcalina seguido de lixiviação clorídrica, estudando-se as seguintes variáveis e seus respectivos níveis: temperatura de lixiviação alcalina (150 e 200 °C), tempo de lixiviação alcalina (160 e 240 minutos), massa de NaOH (3,53 e 5,30 g) e teor de sólidos na lixiviação alcalina (11 e 20 %). Partindo-se de aproximadamente 20 g de concentrado mineral foi realizada a etapa de lixiviação alcalina sob pressão. Determinada massa de NaOH e determinado volume de água destilada (indicados conforme o ensaio) foram adicionadas a um copo de teflon. As temperaturas e tempos de ensaio também variaram de acordo com cada ensaio. Foi utilizado um reator com impelidor de agitação, de material Inconel, aquecido por uma manta e com temperatura controlada (marca PARR Instrument).

Após a etapa de lixiviação alcalina sob pressão, a mistura reacional foi separada por filtração a vácuo em funil de Büchner e kitasato. O licor obtido foi separado. Obtiveram-se assim duas soluções finais, um licor inicial, e uma solução resultante da lavagem à quente que foram encaminhadas para análise em ICP. O resíduo sólido foi seco em estufa (marca Odontobrás) por 24h à 60°C e encaminhado para FRX.

A lixiviação clorídrica sequencial foi realizada a partir dos resíduos sólidos, obtidos da lixiviação alcalina sob pressão. Foram pesados aproximadamente 10 g de cada resíduo gerado, e à esta massa foram adicionados 90 mL de solução de HCl 1,0 mol/L. O sistema em um bécher de vidro com tampa de acrílico foi agitado e aquecido por uma placa de aquecimento e agitação (marca IKA) ligada a um controlador/termopar (marca IKA). A temperatura do sistema foi mantida em 90°C, e o tempo de reação para todos os ensaios foi de 3 horas.

Após a etapa de lixiviação clorídrica, foi realizada uma filtração da mistura reacional a vácuo seguido de lavagem com um volume de 90 mL água destilada, à temperatura ambiente. O licor foi misturado à solução resultante da lavagem. Como na etapa anterior, o resíduo sólido obtido no filtro foi seco em estufa por 24h a 60°C, pulverizado com auxílio de grau e pistilo e transferido para um recipiente de armazenagem. Os parâmetros da lixiviação clorídrica foram constantes para todos os ensaios. Os licores finais, e o resíduo sólido foram encaminhados para análise em ICP-OES e FRX.

## **4. Resultados e Discussão**

Foram considerados para fins de avaliação os resultados de extração dos elementos zircônio, ítrio, titânio, nióbio, tântalo e estanho, tomando tório como contaminante. O Fe, normalmente tomado como contaminante em amostras minerais não-ferrosas, não foi levado em consideração nesse trabalho devido a sua baixa quantidade

na amostra. Já o tório, mesmo em baixos teores, é tratado como contaminante devido a sua radioatividade, o que é indesejado para diversos processos industriais.

As análises estatísticas foram realizadas pela equipe do projeto e neste trabalho, por conta de limitações de espaço, foram apenas apresentados alguns resultados indicativos de como as variáveis de processo e seus respectivos níveis estudados influenciaram nas extrações dos elementos para as duas rotas. Além disso, réplicas de todos os ensaios necessitam ser realizadas para melhor confiabilidade dos resultados.

#### 4.1. Baking sulfúrico

A tabela 2 mostra os resultados de extração para os elementos Nb, Sn, Ta, Th, Y e Zr nos testes realizados de baking sulfúrico seguido de lixiviação aquosa.

Tabela 2. Resultados de extração nos experimentos de baking ácido.

Testes	% de extração baking					
	Nb	Sn	Ta	Th	Y	Zr
1	3,85	2,86	3,62	26,69	13,95	2,14
2	66,91	11,89	32,10	9,73	10,76	1,27
3	3,14	3,90	3,50	33,85	14,00	3,03
4	38,45	10,72	23,03	33,18	16,25	2,83
5	63,48	10,61	28,66	24,60	15,33	2,34
6	11,29	5,08	15,63	15,28	14,76	1,48
7	1,75	1,71	1,14	40,83	16,42	3,29
8	38,74	9,70	27,02	25,10	12,63	2,14

É possível observar com esses resultados que o elemento com a maior taxa de extração a frente dos parâmetros utilizados foi o Nb, tendo também a maior taxa de variação de extração de 1,75% no teste 7, até 66,91% no teste 2. Através de métodos estatísticos foi possível determinar que o aumento da temperatura do forno tem uma interferência negativa na extração de Nb, Sn e Ta. Essa informação é corroborada com os resultados, já que os testes que apresentaram taxa de extração acima de 15% para o Nb foram à temperaturas de 500 °C, a menor usada na etapa do forno. O mesmo efeito é observado nos resultados de Sn e Ta, em que seus maiores valores de extração foram nos testes de menor temperatura de forno, porém em menor porcentagem. Para Th, Y e Zr não foi possível observar nenhum padrão na taxa de extração envolvendo os parâmetros. Para o Th, mesmo observando uma alta variação de porcentagem de extração, de 9,73% até 40,83%, esta não estava diretamente relacionada a um parâmetro específico, podendo ser explicada apenas como a influência dos parâmetros em conjunto. Para os elementos Y e Zr não ocorreu mudança drástica na taxa de extração mesmo com a alteração de parâmetros em cada teste, mostrando que para os mesmos é necessário um estudo mais aprofundado para encontrar, um parâmetro, ou um conjunto deles que possa influenciar positivamente na taxa de extração.

## 4.2. Lixiviação alcalina/clorídrica

Para os testes de lixiviação alcalina/clorídrica os resultados de extração são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de extração nos experimentos de lixiviação alcalina/clorídrica.

Testes	Nb	Sn	Ta	Th	Y	Zr
1	1,09	0,20	0,39	25,32	42,94	2,60
2	0,36	0,28	1,15	24,35	42,26	2,44
3	0,51	0,17	0,52	20,18	40,55	2,35
4	0,19	0,27	0,49	27,55	41,22	2,79
5	0,59	0,17	0,85	19,70	39,75	2,05
6	0,35	0,20	0,82	18,50	41,02	2,34
7	0,53	0,17	0,65	19,92	40,10	2,08
8	0,31	0,28	0,61	16,97	40,97	2,19

Deve-se ser ressaltado que os valores apresentados retratam as extrações ocorridas durante a lixiviação clorídrica. Esses foram tomados como a extração global do processo uma vez que não ocorreram extrações significativas na etapa alcalina, já que o intuito dessa lixiviação não era a extração das espécies para o licor e sim a conversão dos fosfatos a hidróxidos.

Através dos resultados mostrados é possível observar que Nb, Sn, Ta e Zr não apresentaram uma taxa de extração significativa, mostrando que o processo de lixiviação alcalina/clorídrica foi pouco efetivo e os parâmetros que foram alterados em cada teste não influenciaram na extração desses elementos. No que diz respeito a Y e Th esse processo é bem-vindo já que foi possível observar valores significativos de extração desses elementos. Porém, a extração de Y foi semelhante em todos os testes, mostrando não haver influência de parâmetro algum na extração dentro dos níveis estudados. No caso do Th, as análises estatísticas mostraram que a concentração de NaOH na lixiviação alcalina influencia negativamente na extração, o que significa que quanto menor a massa de NaOH usada, maior seria o percentual de extração.

## 5. Conclusão

A proposta de estudo desse trabalho foi explorar e comparar métodos para extração de Y, Th, Nb, Sn, Zr e Ta observando qual seria a melhor rota metalúrgica. No baking sulfúrico seguido de lixiviação com água pode-se observar que para os elementos Nb, Th, Ta e Y a temperatura de forno apresentou influência na taxa de extração dos três primeiros elementos. As variáveis de processo não foram significativas para a extração de Y. Na lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica os resultados mostraram que a rota parece ser melhor indicada para extração de Th e Y sendo apenas o Th influenciado por um parâmetro variado nos testes. Isso pode ser benéfico em amostras que apresentem pequenas quantidades de Th, podendo haver a possibilidade de separação e isolamento prévio desse elemento.

Como testes exploratórios, essas rotas de processo de extração apresentaram resultados indicativos, principalmente para a extração de Nb e Ta pela rota de baking ácido e Y e Th pela rota alcalina, abrindo a possibilidade de estudos mais aprofundados com novos parâmetros e diferentes níveis que não foram abordados nesse trabalho.

## 6. Agradecimento

Agradeço a Mineração Taboca S.A. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha orientadora Marisa Nascimento, João Victor e familiares.

## 7. Referências Bibliográficas

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.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of Rare Earths**,. 2.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 839p.

GUPTA, C.K., KRICHNAMURTHY, 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.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**,. vol. 113-114, 2012, p. 67-78.

LIM, H., IBANA D., EKSTEEN J. **Leaching of rare earths from fine-grained zircon silicate ore** *Journal of Rare Earths* 2016; 9; 34.

LIMA, J. M. G. - **Relatório Técnico 27 - Perfil da Mineração do Estanho** – J. Mendo Consultoria - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL-SGM – Agosto, 2009 – Disponível em:< [http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P18\\_RT27\\_Perfil\\_da\\_Minerao\\_do\\_Estanho.pdf/5cb526d8-a6f7-45a6-aff5-8827a636a5bb](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P18_RT27_Perfil_da_Minerao_do_Estanho.pdf/5cb526d8-a6f7-45a6-aff5-8827a636a5bb)>. Acesso em: 31/08/2019.

MATIOLO E. **Ensaio 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.

RIBEIRO, V.M.; SANTOS, R.L.C. **Série de estudos e documentos: Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras-Raras**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2014, v. 84. 50p.