

# Desenvolvimento de processos tecnológicos de beneficiamento mineral de minérios de terras raras

**Ligia Mara Gonzaga**

Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial (DTI-B), Eng. De Minas, M. Sc.

**Elves Matiolo**

Orientador, Eng. De Minas, D. Sc.

## Resumo

O trabalho envolve o desenvolvimento de processos tecnológicos de beneficiamento mineral de minérios de terras raras. A amostra em estudo corresponde a uma amostra de minério ROM de nióbio (Nb) e terras raras da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), localizada no município de Araxá (MG) e que atualmente responde por cerca de 80% do total da produção mundial de nióbio. Os resultados da caracterização física da amostra ROM mostram que o minério apresenta granulometria bastante fina, sendo que a amostra tal como recebida possui em torno de 87% da massa passante em 3,35 mm e em torno de 40% do material inferior a 20  $\mu\text{m}$  ( $d_{80}$  de 450  $\mu\text{m}$ ). A caracterização química apontou que o teor de óxidos de terras-raras totais (OTR) da amostra ROM calculado considerando a distribuição em massa e de teores das frações granulométricas de uma alíquota britada abaixo de 1 mm foi de 2,58% e o teor analisado da alíquota tomada da amostra total foi de 2,36%. O óxido de terras-raras mais abundante na amostra é o  $\text{CeO}_2$  que analisou teor de 1,1%, seguido do  $\text{La}_2\text{O}_3$  com teor de 0,62%, depois  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com teor de 0,54% e por fim o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  com teor de 0,17% e a soma desses quatro óxidos representa em torno de 95% do total de ETR. Os resultados preliminares de flotação de pirocloro com a fração "grossa - > 75 $\mu\text{m}$ " do minério indicam um baixo enriquecimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , passando da ordem de 1,8% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na alimentação da flotação para valores de até no máximo 9,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esses valores ainda estão bem abaixo dos comumente obtidos em operações industriais de concentração de minerais portadores de nióbio que atingem a faixa entre 55% até 60% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

## 1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) estão associados quimicamente em diferentes proporções na crosta terrestre e podem ser encontrado em mais de 250 minerais. A Tabela I apresenta alguns dos principais minerais portadores de terras raras, sendo que a produção mundial de óxidos de terras raras (OTR) se dá através da exploração de três minerais: bastnasita, monazita e xenotima (Loureiro *et al.*, 1989).

Com o avanço e crescimento da tecnologia, vem se intensificando a demanda pelos elementos de terras raras, devido ao seu uso diversificado como em setores de alta tecnologia, nas indústrias metalúrgicas, nucleares e automobilística. O aumento da demanda para os diferentes produtos fabricados a partir desses elementos resultou numa constrição do fornecimento da China, que produz atualmente 97% das terras raras do mundo (Dehaine e Filippov, 2015). Muitos dos novos depósitos de terras raras estão sendo atualmente estudados, para ajudar a atender a demanda do vazio criado pelas quotas de exportação chinesas, no entanto, a maioria destes

depósitos em desenvolvimento incluem minerais de terras raras para os quais há conhecimento de processamento limitado.

Tabela I - Principais minerais portadores de terras raras (modificado de Loureiro *et al.*, 1989)

Mineral	Fórmula Química	Teor de OTR(%)
Bastnasita	(CeLa)CO <sub>3</sub> F	74,7
Monazita	(CeLa)(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	69,7
Xenotima	YPO <sub>4</sub>	61,4
Loparita	(NaCeCa)(TiNb)O <sub>3</sub>	35,0
Alanita	(CeLa) <sub>2</sub> Ca(CaO <sub>3</sub> )F <sub>2</sub>	60,8
Orlita	(CeCa) <sub>2</sub> (FeAl Mg) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> )(SiO <sub>7</sub> )	27,4

O Brasil possui reservas de minérios de terras raras em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa e desenvolvimento para viabilizar seu aproveitamento econômico. Segundo Rocio *et al.*, (2012), as reservas de terras raras mais expressivas do Brasil localizam-se nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO). No segundo, a ocorrência de monazita associa-se à mineralização de pirocloro e apatita, minerais de nióbio e de fósforo, respectivamente. Atualmente, o mais promissor é o minério de Lagoa Seca (antigamente conhecido como Córrego do Garimpo), localizado em Catalão (GO), cujos direitos minerários pertencem a Vale Fertilizantes. A monazita de Catalão é conhecida por ter baixos teores de urânio e tório.

No final de 2012, o DNPM aprovou novas reservas lavráveis, em duas áreas de Araxá, com 14,20 Mt e 7,73 Mt de OTR contidos, teores de 3,02% e 2,35%, respectivamente, e uma área em Itapirapuã Paulista, com 97,96 mil t de OTR contidos, teor de 4,89%, elevando o Brasil à posição de segundo maior detentor mundial de reservas de ETR, logo após a China. As empresas que detêm essas reservas são: CBMM (14 Mt de reservas lavráveis), CODEMIG (8 Mt de reservas lavráveis) e Vale Fertilizantes S/A. Outras reservas pertencem à Mineração Terras Raras (6 Mt de reservas medidas, com teor de 0,5% de óxidos de TR, num total de 30 mil t contidas, em processo de reavaliação); Indústrias Nucleares do Brasil – INB (609 mil t de reserva lavrável, com teor de 0,103% de monazita, com 422 t contidas) e VALE S/A (17,2 mil t de TR de reservas medidas e indicadas, contendo 57% de monazita, equivalente a 9,7 mil t). Outras reservas, ainda não aprovadas pelo DNPM, encontram-se na província mineral de Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM), com 2 Mt de xenotímio e teor de 1% de ítrio, e Catalão (GO), onde a VALE é proprietária de um depósito com 32,8 Mt de reservas lavráveis com teor médio de 8,4 % de OTR - óxidos de terras raras contidos, e teores de urânio e tório inferiores a 0,01% (Lapido-Loureiro, 2013). No rejeito da mineração do nióbio da CBMM, em Araxá, estão concentradas quantidades importantes de terras raras, com grande potencial de aproveitamento (DNPM 2013). Em relação aos projetos e estudos em andamento por parte do setor produtivo, destaca-se os trabalhos realizados pela

Vale, em especial para as reservas localizadas em Tapira e Araxá em Minas Gerais e em Catalão (GO) e a CBMM, que parece estar em estágio mais avançado de desenvolvimento da cadeia de produção de ETR contando com uma planta industrial onde são obtidos sulfatos de terras raras produzidos através do beneficiamento dos rejeitos gerados na usina de concentração do pirocloro. Tendo em vista a crescente demanda diversas pesquisas estão direcionadas no desenvolvimento de processos visando à concentração dos minerais portadores de terras raras (Vijayan *et al.*, 1989).

De modo Geral a etapa de beneficiamento de minérios de terras raras envolve processos de cominuição, classificação e de separação eletrostática, magnética, gravítica e flotação que tem como objetivo final a produção de um concentrado mineral de terras raras, assim como de outras frações minerais como subprodutos. Essa etapa se reveste de especial relevância, pois que as operações de beneficiamento são particulares para cada depósito mineral.

## 2. Objetivos

A pesquisa tem como objetivo:

- ✓ Desenvolvimento de estudos de caracterização tecnológica e análises químicas e mineralógicas de minérios, compostos, metais e ligas de elementos de terras raras;
- ✓ Desenvolvimento de processos tecnológicos de beneficiamento de minérios de terras raras;
- ✓ Desenvolvimento de processos tecnológicos em metalurgia extrativa de minérios de terras raras para produção de compostos à base de terras raras com especificações adequadas à produção de metais e ligas desses elementos e aos seus usos e aplicações, e;
- ✓ Avaliação tecnológica dos potenciais de aproveitamento de fontes secundárias (resíduos e/ou rejeitos industriais).

## 3. Material e Métodos

Foi utilizada uma amostra de minério ROM enviada pela CBMM ao CETEM, o minério é essencialmente um óxido/hidróxido de nióbio, bário, titânio, elementos de terras-raras, além de cério, tório e monazita o que confere algumas características radioativas para o minério. A metodologia utilizada envolveu três etapas principais, sendo:

- ✓ Preparação da amostra para os estudos de caracterização química e mineralógica;
- ✓ Definição do circuito de preparação da amostra para flotação;
- ✓ Ensaios de flotação de pirocloro;

#### 4. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a distribuição granulométrica da amostra ROM que foi britada abaixo de 3,35 mm analisada até a fração de 20  $\mu\text{m}$ , e a distribuição granulométrica de uma amostra passante em 3,35 mm e que foi britada até obtenção de uma amostra 100% passante em 1 mm, entre as malhas de 850  $\mu\text{m}$  até 20  $\mu\text{m}$ . A amostra ROM apresenta granulometria bastante fina com 40% passante na fração de 20  $\mu\text{m}$  e  $d_{50}$  em torno de 50  $\mu\text{m}$ . A amostra britada em 3,35 mm apresenta  $d_{80}$  de 600  $\mu\text{m}$  e a britada em 1 mm  $d_{80}$  de 380  $\mu\text{m}$ .

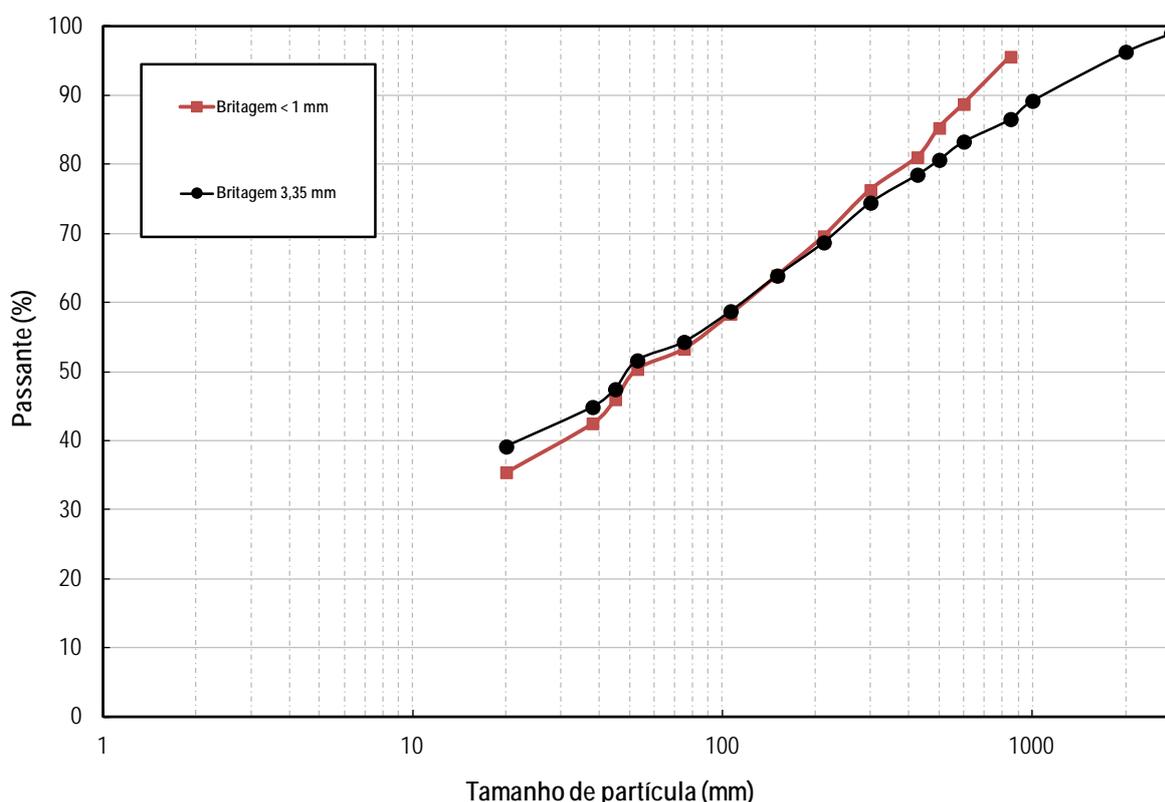


Figura 1. Distribuição granulométrica da amostra ROM de minério de nióbio e terras-raras da CBMM. Amostra britada abaixo de 3,35 mm e abaixo de 1mm.

A Tabela II apresenta os resultados das análises de teores de OTR por fração granulométrica da amostra de minério ROM britada abaixo de 1 mm. O teor de OTR da amostra ROM calculado considerando a distribuição em massa e de teores das frações granulométricas da amostra britada abaixo de 1 mm foi de 2,58% e o teor analisado da alíquota tomada da amostra total foi de 2,36%. O óxido de terras-raras mais abundante na amostra é o  $\text{CeO}_2$  que analisou teor de 1,1%, seguido do  $\text{La}_2\text{O}_3$  com teor de 0,62%, depois  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com teor de 0,54% e por fim o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  com teor de 0,17%. A soma desses quatro óxidos representa em torno de 95% do total de ETR presentes na amostra o que caracteriza o minério como fonte principal de elementos de terras-raras leves. Há uma tendência do aumento do teor de OTR conforme a diminuição do tamanho de partícula, sendo que a fração < 20  $\mu\text{m}$  apresenta teor de 4,25%, muito maior do que o observado na fração acima deste tamanho, que analisou 2,51%.

Tabela II - Análise de teores de OTR por fração granulométrica abaixo de 1 mm da amostra ROM de minério de nióbio e terras-raras da CBMM.

Tamanho	Teor OTR (%)														
	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CeO <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ OTR
850	0,03	<1,0	0,02	0,00	0,11	0,10	0,00	0,26	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,01	0,000	0,52
600	0,04	<1,0	0,02	0,00	0,19	0,16	0,00	0,42	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,01	0,000	0,84
500	0,05	<1,0	0,03	0,00	0,22	0,18	0,00	0,44	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,01	0,000	0,93
425	0,06	<1,0	0,03	0,01	0,26	0,22	0,00	0,11	0,02	<0,20	<3,0	<1,0	0,02	0,000	0,72
300	0,08	<1,0	0,03	0,01	0,35	0,28	0,00	0,61	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,02	0,001	1,39
212	0,10	<1,0	0,04	0,01	0,37	0,33	0,00	0,72	0,01	<0,20	<3,0	<1,0	0,02	0,001	1,59
150	0,11	<1,0	0,04	0,01	0,43	0,32	0,00	0,72	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,02	0,001	1,66
106	0,12	<1,0	0,06	0,01	0,48	0,38	0,00	0,84	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,02	0,001	1,92
75	0,14	<1,0	0,06	0,02	0,56	0,44	0,00	0,98	0,01	<0,20	<3,0	<1,0	0,03	0,001	2,23
53	0,15	<1,0	0,07	0,02	0,58	0,49	0,01	1,05	0,01	<0,20	<3,0	<1,0	0,03	0,001	2,41
45	0,13	<1,0	0,06	0,01	0,53	0,44	0,00	1,07	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,03	0,001	2,29
38	0,15	<1,0	0,07	0,02	0,55	0,49	0,00	1,02	0,00	<0,20	<3,0	<1,0	0,03	0,001	2,34
20	0,17	<1,0	0,08	0,02	0,63	0,55	0,01	1,02	0,01	0,00	<3,0	<1,0	0,03	0,001	2,51
< 20	0,28	<1,0	0,11	0,03	1,00	0,90	0,01	1,83	0,02	0,01	<3,0	<1,0	0,06	0,002	4,25
<b>Total</b>	<b>0,17</b>	<b>&lt;1,0</b>	<b>0,07</b>	<b>0,02</b>	<b>0,62</b>	<b>0,54</b>	<b>0,01</b>	<b>1,12</b>	<b>0,01</b>	<b>&lt;0,20</b>	<b>&lt;3,0</b>	<b>&lt;1,0</b>	<b>0,03</b>	<b>0,001</b>	<b>2,58</b>
<i>Cabeça</i>	<i>0,15</i>	<i>&lt;1,0</i>	<i>0,06</i>	<i>0,02</i>	<i>0,56</i>	<i>0,48</i>	<i>0,01</i>	<i>1,02</i>	<i>0,01</i>	<i>&lt;0,20</i>	<i>&lt;3,0</i>	<i>&lt;1,0</i>	<i>0,04</i>	<i>0,001</i>	<i>2,36</i>

O Circuito de beneficiamento para concentração do pirocloro foi dividido em dois fluxos principais em relação à granulometria da amostra, sendo um fluxo contendo a fração do minério ROM abaixo de 75 µm, que será subdividida em duas gerando a fração “fina”, que irá alimentar uma etapa de flotação de pirocloro e a fração “lama”, que será descartada como rejeito no processo de concentração de pirocloro, mas será estudada na etapa de extração de ETR, principalmente por conter a maior fração dos ETR presentes na amostra. O outro fluxo de processo corresponde à fração < 3,36 mm > 75 µm e foi denominado de circuito de grossos e que foi objeto de estudo nesta parte do programa experimental.

As Tabelas III apresenta um dos os resultados dos estudos de flotação de pirocloro onde foi avaliado o efeito da dosagem de reagentes e o circuito de flotação, em especial os aspectos relacionados ao numero de etapas de limpeza e pontos de adição de reagentes. Em geral o enriquecimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alcançado ainda é muito baixo quando comparado com os resultados normalmente atingidos nas unidades industriais de flotação de pirocloro. Os maiores teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alcançados neste estudo foram da ordem de 9,5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, valor bem abaixo dos 55%-62% dos concentrados produzidos nas principais unidades de produção de concentrados de pirocloro. A principal diluição dos concentrados é pela elevada presença de barita nos concentrados finais de flotação. Uma possível explicação para as limitações na recuperação de pirocloro por flotação pode ser pelo fato da amostra após a moagem apresentar uma elevada quantidade de massa em tamanho inferior a 20 µm, em torno de 45%.

Tabela III – Balanço metalúrgico de ensaios de flotação de pirocloro em escala de bancada. Teste 1.

Fluxo	Massa (%)	Teores (%)					Recuperação (%)				
		SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R Rougher	86,96	2,20	17,00	0,71	23,20	42,90	77,33	80,65	33,73	78,40	96,98
C Rougher	13,04	4,30	27,20	9,30	42,60	8,90	22,67	19,35	66,27	21,60	3,02
Totais	100	2,47	18,33	1,83	25,73	38,47	100	100	100	100	100

## 5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos neste estudo é possível estabelecer as seguintes conclusões, recomendações e apontamento dos trabalhos futuros:

- ✓ Os resultados da caracterização física da amostra ROM mostram que o minério apresenta granulometria bastante fina, sendo que a amostra tal como recebida possui em torno de 87% da massa passante em 3,35 mm e em torno de 40% do material inferior a 20 µm (d<sub>80</sub> de 450 µm);
- ✓ A caracterização química apontou que o teor de óxidos de terras-raras totais (OTR) da amostra ROM calculado considerando a distribuição em massa e de teores das frações granulométricas de uma alíquota britada abaixo de 1 mm foi de 2,58% e o teor analisado da alíquota tomada da amostra total foi

de 2,36%. O óxido de terras-raras mais abundante na amostra é o  $\text{CeO}_2$  que analisou teor de 1,1%, seguido do  $\text{La}_2\text{O}_3$  com teor de 0,62%, depois  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  com teor de 0,54% e por fim o  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  com teor de 0,17% e a soma desses quatro óxidos representa em torno de 95% do total de ETR. O circuito de concentração de pirocloro proposto contempla o tratamento do material em dois fluxos, sendo um o fluxo de "finos", que corresponde à fração do minério ROM abaixo de  $75\ \mu\text{m}$  e o outro ao fluxo de grossos, que trata do material com granulometria  $< 3,35\ \text{mm} > 75\ \mu\text{m}$ . Para o fluxo de finos são consideradas as etapas de deslamagem e flotação de pirocloro e o tratamento do fluxo de grosso envolve as etapas de separação magnética de baixo campo, moagem do produto não magnético até obtenção de material com  $P_{80}$  de  $75\ \mu\text{m}$  e por fim flotação de pirocloro;

- ✓ Os resultados preliminares de flotação de pirocloro com a fração "grossa -  $> 75\ \mu\text{m}$ " do minério indicam um baixo enriquecimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , passando da ordem de 1,8% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na alimentação da flotação para valores de até no máximo 9,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esses valores ainda estão bem abaixo dos comumente obtidos em operações industriais de concentração de minerais portadores de nióbio que atingem a faixa entre 55% até 60% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CETEM pelo suporte financeiro. Agradecimentos Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela doação da amostra e pela permissão para publicação deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

DEHAINE, Q., FILIPPOV, L.O. Rare earth (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-product of kaolin production, Cornwall: Part1: Selection and characterization of the valuable stream. *Minerals Engineering* 76, pp.141–153. 2015.

LOUREIRO, F.E, FIGUEREDO, C.M.V. DE TORENZA, M.J., Os elementos de terras raras no complexo carbonatíticos brasileiros In: *Geoquímica dos elementos de terras raras no Brasil*, CPRM/DNPM, Rio de Janeiro, p47-49. 1989.

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

OLIVEIRA, J.F., SARAIVA, S.M., PIMENTA, J.S., OLIVEIRA, A.P.A. Technical Note Kinetics of Pyrochlore Flotation. Department of Metallurgical and Materials Engineering, COPPE, Federal University of Rio de Janeiro, Rio 2000.

ROCIO, M.A.R., SILVA, M.M., CARVALHO, P.S.L., CARDOSO, J.G.R. Terras raras: Situação atual e perspectivas. *Mineração. BNDES Setorial*. Volume 35. pp 369-420. 2012.

VIJAYAN, S., MELNYK, A.J., SINGH, R.D. and NUTTALL, K., 1989. Rare-earths: their mining, processing and growing industrial usage. *Min. Eng.*, 41: 13-18.