

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação acética de carbonatos presentes em minérios carbonatíticos.**

## **Studies of hydrometallurgical technologies for rare earth ores: Acetic leaching of carbonates present in carbonatitic ores.**

**Willen Rodrigues Braz da Silva**  
Bolsista PCI, Téc. Químico.

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

### **Resumo**

O presente trabalho visa analisar a viabilidade da lixiviação com ácido acético para a remoção prévia de carbonatos nas amostras de minério carbonatítico, importante ocorrência de terras raras no Brasil e que são atualmente processados para produção nióbio, ficando atento taxas de perda das espécies nióbio e fosfato (como representante das terras raras) durante o desenvolvimento experimental. O processo hidrometalúrgico escolhido foi a lixiviação acética. Foram feitos 16 testes no qual houve variação de parâmetros como temperatura, tempo de lixiviação, proporção sólido-liquído e concentração do ácido. Os resultados apontam que a lixiviação acética pode extrair carbonatos em geral nesse tipo de amostra, com efetiva seletividade, lixiviando pouco ou nenhuma quantidade das espécies de nióbio e fosfatos. No entanto mais testes devem ser realizados com objetivo de otimizar a rota.

**Palavras chave:** lixiviação, carbonatos, ácido acético.

### **Abstract**

The present work aims to analyze the feasibility of leaching with acetic acid for previous removal of carbonates in the samples of carbonatitic ore, an important occurrence of rare earths in Brazil and which are currently processed for niobium production, paying attention to the loss rates of the niobium and phosphate species (as a representative of rare earths) during experimental development. The hydrometallurgical process chosen was acetic leaching. 16 tests were carried out in which there was variation in parameters such as temperature, leaching time, solid-liquid ratio and acid concentration. The results indicate that acetic leaching can extract carbonates in general in this type of sample, with effective selectivity, leaching little or no quantity of the niobium and phosphate species. However more tests must be carried out in order to optimize the route.

**Key words:** leaching, carbonates, acetic acid.

## **1. Introdução**

Os processos de concentração mineral como a flotação são utilizados largamente para a remoção de fases minerais contendo carbonatos tais como calcita e dolomita de concentrados minerais para a produção de fosfato e nióbio. A aplicação dessa técnica sobre minérios contendo carbonatos pode ser bastante efetiva se a liberação das fases for garantida. Com o empobrecimento de fases de fosfato e o aumento gradativo dos teores de carbonatos nesses minérios, a operação de flotação vem enfrentando desafios técnicos para garantir teores economicamente desejáveis de fosfato e de seus contaminantes, o que pode acarretar em aumento dos custos de produção e na redução da qualidade dos produtos (ABOUZEID, 2008; ZHANG et al., 2009).

Operações unitárias de metalurgia extrativa como a lixiviação seletiva podem ser utilizadas como alternativa para a retirada dos carbonatos em circuitos de processamento mineral (ABOUZEID, 2008; PTÁČEK, 2016).

O uso de ácidos orgânicos para lixiviação de carbonatos parece ser mais promissor em termos de seletividade que os ácidos inorgânicos. Além disso, outras vantagens são apresentadas como a degradação mais amigável para o ambiente e menor poder corrosivo. No entanto, há de se considerar um estudo mais detalhado sobre os custos do processo (GHARABAGHI et al., 2010).

## **2. Objetivos**

Analisar a eficiência e os diferentes efeitos dos parâmetros variados na lixiviação acética na extração de carbonatos em uma amostra de minério carbonatítico brasileiro e a seletividade desse processo frente ao nióbio e fosfatos (representantes das terras raras) presentes na amostra.

## **3. Material e Métodos**

A amostra recebida foi homogeneizada e seca em estufa a 105°C por 24 horas. Posteriormente foi mantida em dessecador até a realização de cada ensaio. Os principais parâmetros estudados foram, a concentração do agente lixiviante (Conc.), razão líquido-sólido (L/S), temperatura reacional (T) e tempo de lixiviação (t). A velocidade de agitação da reação não foi investigada nesse estudo e foi mantida em 200 RPM para todos os testes. As condições reacionais foram descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições reacionais dos testes de lixiviação com ácido acético.

Ensaio	T(°C)	t(min.)	L/S	[CH <sub>3</sub> COOH] (%m/m)	Ensaio	T(°C)	t(min.)	L/S	[CH <sub>3</sub> COOH] (%m/m)
HAC-1	25	30	10	5	HAC-10	25	30	20	5
HAC-2	30	30	10	5	HAC-11	25	30	30	5
HAC-3	35	30	10	5	HAC-12	25	30	40	5
HAC-4	40	30	10	5	HAC-13	25	30	10	2
HAC-5	25	20	10	5	HAC-14	25	30	10	8
HAC-7	25	40	10	5	HAC-15	25	30	10	11
HAC-8	25	50	10	5	HAC-16	25	30	10	14
HAC-9	25	30	5	5	HAC-17	25	30	10	16
					HAC-18	25	30	10	50

Os ensaios foram realizados em reator de vidro borossilicato. A temperatura do sistema reacional foi monitorada e controlada durante todo o procedimento com um controlador de temperatura acoplado a uma chapa de aquecimento e agitação, ambos da marca IKA. O pH reacional foi monitorado utilizando um medidor de pH da marca Analion.

A adição do agente lixiviante foi realizada por uma bureta munida de torneira acoplada a um tubo de dosagem que leva o reagente até o interior da mistura reacional.

Uma massa determinada de amostra foi adicionada ao reator com a quantidade de água deionizada desejada. A mistura de minério e água foi aquecida até atingimento da temperatura estipulada para cada teste. O volume de agente lixiviante foi então adicionado à mistura, que estava sob agitação, de forma a obedecer a concentração e razão L/S finais estipuladas em cada teste, sendo imediatamente o tempo reacional acionado. A razão L/S e a concentração de agente lixiviante foram obedecidas mantendo o volume de solução final lixiviante de 800 mL e variando-se a massa de amostra e volume de agente lixiviante adicionada ao reator.

Após o término da reação a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em funil de Büchner e lavada com um mesmo volume de 200 mL de água deionizada para todos os testes. As águas de lavagem foram recolhidas e armazenadas. Alíquotas dos licores e resíduos sólidos resultantes dos testes de lixiviação foram recolhidas para análise química quantitativa.

As análises químicas, da amostra de minério original e resíduos de lixiviação, foram realizadas por Fluorescência de Raios-X - FRX.

#### 4. Resultados e Discussões

Na Tabela 2 se encontra a análise quantitativa por FRX da amostra original (mãe).

Tabela 2. Resultados de FRX da amostra original (% m/m).

ID Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Amostra mãe</b> (%)	1,85	16,62	3,38	22,25	3,82	5,98	10,76	3,04

Na Tabela 3 estão os resultados de extração dos resíduos através do FRX. Os resultados foram expressos em percentual de extração de carbonatos que são representados pelos dados de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. As espécies de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram monitoradas para avaliar sua perda durante a lixiviação, visto que são espécies de interesse na amostra.

Tabela 3. Percentual de extração para os testes de lixiviação com CH<sub>3</sub>COOH, obtidos através dos resultados de FRX.

	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>HAc-1</b>	44,76	0,63	2,60	6,45	0,00
<b>HAc-2</b>	47,58	0,90	3,34	7,80	0,00
<b>HAc-3</b>	47,08	1,46	4,68	6,64	0,02
<b>HAc-4</b>	45,34	1,03	5,00	7,62	0,00
<b>HAc-5</b>	48,36	0,29	1,74	11,57	0,00
<b>HAc-7</b>	46,55	2,03	1,89	12,65	0,00
<b>HAc-8</b>	46,56	1,45	2,50	9,85	0,00
<b>HAc-9</b>	37,35	0,00	1,80	4,65	0,00
<b>HAc-10</b>	51,12	1,79	5,18	9,28	0,00
<b>HAc-11</b>	51,17	0,18	5,58	7,51	0,00
<b>HAc-12</b>	55,65	5,06	13,39	8,85	4,91
<b>HAc-13</b>	33,13	0,33	3,30	5,73	0,00
<b>HAc-14</b>	46,30	2,26	3,66	12,39	2,14
<b>HAc-15</b>	48,75	0,85	3,80	11,36	0,04
<b>HAc-16</b>	49,42	1,10	4,73	9,78	0,00
<b>HAc-17</b>	50,59	0,51	4,64	8,77	0,00
<b>HAc-18</b>	49,27	1,02	4,44	8,60	0,00

Observando os resultados das análises das taxas de extração de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> correspondentes aos testes HAC-1 até HAC-4, mostra que mesmo sob variação de temperatura de 25°C até 40°C não houve variação significativa na extração de CaO (entre 44 e 45% de extração). Praticamente nenhum P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se mostrou solubilizado. Assim, os demais ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Ainda analisando os testes de variação de temperatura (HAC-1 até HAC-4), todos os resíduos sólidos finais de lixiviação apresentaram resultados de perda de massa semelhantes, por volta de 20%, junto a isso observou-se uma queda maior no teor de cálcio na amostra, que de 22,5% foi de 15,3% até 14,8% nesses ensaios, concomitante ao aumento no percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO que de 10,76% foi para 13,4% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 5,98% foi para 7,28% para MgO. Para as espécies de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorreu uma concentração de 0,47% até 0,52% em seus teores na amostra.

Ao colocar sob comparação as taxas de extração para as espécies CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dos ensaios com variação de tempo de reação, ou seja, os testes HAC-1, HAC-5, HAC-7 e HAC-8, o tempo reacional variou entre 20 e 50 minutos. Foi observado que houve pouca influência do tempo de reação na taxa de extração das espécies na amostra, a maior variação ocorreu no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que mostrou variação de 7% de extração com a mudança de tempo de reação. O percentual de extração de CaO variou entre 44-49%, MgO entre 1-3 % e para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 6 e 13%. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostraram percentuais de extração próximo a nulo.

Ao analisar a variação dos teores das espécies nas amostras sólidas finais dos ensaios com variação de tempo reacional (HAC-1, HAC-5, HAC-7 e HAC-8), observou-se queda apenas nos teores de CaO que de 22,5% variou entre 14,49% e 15,30%, para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> houve leve aumento nos seus teores. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passou de 10,76% para valores entre 13,31 e 13,53%, MgO de 5,98% para 7,25-7,41%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 3,04% para 3,34-3,54% enquanto que P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> passou de 1,85% para 2,34-2,37%.

Em relação aos testes de variação da relação entre o volume da solução lixiviante e a massa de concentrado - L/S (HAC-1, HAC-9, HAC-10, HAC-11 e HAC-12 cuja proporção L/S variou de 5/1 até 40/1), foi possível observar que a alteração das proporções ao longo dos ensaios teve efeito no percentual de extração das espécies, fazendo essas taxas variarem entre 5% e 18%. A espécie que mais sofreu influência dessa variável modificada foi o CaO que no decorrer dos testes cresceu em extração 18%, seguido do MgO que variou perto de 12%. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chegou a variar até 10%, quanto ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ele teve uma variação de 5%. Diferentes proporções L/S não mostraram influenciar no percentual de extração de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

O teor de CaO respondeu melhor a mudança na proporção L/S. Mostrando queda considerável no teor principalmente na proporção 20/1 (HAC-10), cerca de 9%, indo na contramão das outras espécies representativas de carbonatos, o MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiveram seu teor aumentado levemente, num máximo de 2%.

Utilizando os testes HAC-1, HAC-13, HAC-14, HAC-15, HAC-16, HAC-17 e HAC-18 e as espécies CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como indicadores podemos avaliar o efeito da variação de concentração de ácido acético (variadas entre 2-50% m/m) na amostra mineral. Foi observado que a concentração de ácido definitivamente influencia na taxa de extração, causando maior impacto na extração de CaO que variou entre 33-50%, houve um efeito

semelhante na extração de  $Nb_2O_5$  que mostrou variação de 5,73-12,39%. As outras espécies não mostraram uma alteração tão proeminente em seus percentuais de extração, com  $MgO$  variando minimamente e  $Fe_2O_3$  junto a  $P_2O_5$  se mostrando praticamente não sendo lixiviados. A perda de massa durante os testes de variação de contração de ácido foi semelhante, assim como os teores obtidos das lixiviações desses ensaios. Mostrando queda nos teores de  $CaO$  de até 8,1% dentro dessa bateria de ensaios. Nos teores de  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  ocorreu aumento de no máximo 3%.

## 5. Conclusão

O intuito desse trabalho foi verificar a viabilidade da utilização de lixiviação acética na amostra, utilizando condições de trabalho descritas na literatura. A partir das variáveis e escalas utilizadas observamos que o tempo de reação e temperatura reacional não apresentam viés seletivo, ao ser observado isso a temperatura ambiente foi adotada no resto dos ensaios. Já a proporção L/S e concentração de ácido se mostram boas variáveis seletivas para calcita, podendo ser desenvolvidas. Os resultados mostram que a concentração mais indicada nas dadas condições ideais seria de 8% de ácido, sendo provável revelar resultados mais seletivos para  $CaO$ . De um modo geral a lixiviação acética se mostrou mais inclinada na extração de carbonatos de cálcio, representado pelos teores extraídos de  $CaO$ , em todos os parâmetros, e menos propícia na extração de siderita e dolomita. O ácido acético também mostrou baixa tendência para lixiviar as espécies de nióbio, pois o percentual de extração de  $Nb_2O_5$  não ultrapassou 13%, menos ainda para  $P_2O_5$  que não mostrou valores significativos de extração. O teste que apresentou melhor performance tendo em vista a necessidade de extração de  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  e retenção de  $P_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  é o ensaio HAC-11, restando avaliar os prós e contras de empregar essas condições em larga escala. Embora a lixiviação acética já tenha conseguido apresentar resultado em termos de remoção de carbonatos, como buscado nesse trabalho, se faz necessário novos testes com objetivo de otimizar a rota.

## 6. Agradecimentos

Agradeço 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

- ABOUZEID, A.Z.M., Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85, 2008, 59-84.
- ZHANG, F., ZHANG, W., MA, W. *The Chemical Fertilizer Industry in China*. International Fertilizer Industry Association, Paris, 2009.
- PTÁČEK, P. *Mining and Beneficiation of Phosphate Ore*, in: *Apatites and Their Synthetic Analogues*. InTech Open, Czech Republic, 2016.
- GHARABAGHI, M., IRANNAJAD, M., NOAPARAST, M. *A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching*, Hydrometallurgy. Elsevier, 2010.