

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: remoção de carbonatos por lixiviação ácida seletiva**

## **Study of hydrometallurgical technology of a rare-earth ore: removal of carbonates by selective acid leaching**

**João Victor de Moraes Silva**  
Bolsista PCI, Técnico em Química

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

### **Resumo**

A operação de flotação é utilizada, por exemplo, em concentrados minerais para a remoção de carbonatos, onde estes são considerados ganga do processo. Porém, esta técnica pode ser prejudicada devido ao empobrecimento das fases minerais de interesse e ao aumento do teor dos carbonatos. Dessa forma, é interessante que alternativas sejam propostas, e a lixiviação ácida seletiva pode ser um método promissor. A lixiviação ácida em amostras minerais contendo carbonatos pode ser eficaz na remoção dos mesmos, ao mesmo tempo em que não remove fases minerais de interesse. Neste trabalho, tem-se como objetivo estudar a possibilidade de remoção de carbonatos na forma de calcita, siderita e dolomita, sem que se extraia pirocloro e apatita. Para isso, o trabalho foi dividido em três fases. Na primeira foram estudados os parâmetros tempo, temperatura reacional, razão líquido-sólido e concentração de ácido (HCl), e foi verificado que apenas os dois últimos parâmetros foram influentes nos percentuais de extração dos ensaios. Então, na segunda etapa do estudo foi proposto um planejamento estatístico do tipo “cubo+estrela com ponto central”, de modo que as variáveis foram razão líquido-sólido e concentração de HCl. Nesta etapa foi possível determinar, através de estudos estatísticos, um possível ponto de otimização que maximizasse a extração de carbonatos e minimizasse a remoção de pirocloro e apatita. Logo, na última etapa, foi realizado o ensaio para testar a condição proposta. Analisando os resultados foi possível concluir que a condição de otimização sugerida pelo trabalho estatístico foi atingida, onde se obteve alta extração da calcita presente na amostra e baixa extração de pirocloro ou apatita. Um possível trabalho futuro pode ser o estudo de recuperação do ácido utilizado na lixiviação.

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

### **Abstract**

Flotation is used, for instance, in mineral concentrates for the removal of carbonates, where they are considered gangue in the process. However, this technique may be impaired due to impoverishment of the mineral phases of interest and to the improvement of the content of carbonates. So alternatives must be proposed, and the acid leaching may be a promising method. This kind of leaching can be efficient in the removal of carbonates, at the same time that it do not removes minerals of interest. In this work, the objective is to study the possibility of removal of carbonates in the form of calcite, siderite, and dolomite, without the extraction of pyrochlor or apatite.

For this, the work was divided in three phases. First, time, reational temperature, liquid-solid ratio and acid concentration (HCl) were studied. It was checked that the two last parameters were important in the extraction percentage. So, in the second phase, it was proposed a statistical planning, so that the parameters studied were liquid-solid ratio and acid concentratio. Here it was possible determine the existance of an optimization condition which increases the carbonates extraction and decreases the pyrochlor or apatite removal. In the last phase was performed the test of the condition proposed. The results showed that this condition was reached. A possible future work may be the study of acid recovery.

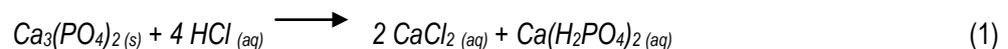
**Key words:** leaching, acid, carbonates.

## 1. Introdução

A flotação é uma operação amplamente utilizada no tratamento mineral para a remoção de fases minerais contendo carbonatos como a calcita, dolomita e siderita em concentrados minerais contendo nióbio e fósforo. No entanto, a efetividade desta operação pode ser prejudicada à medida que os minérios passam a ter teores mais pobres das fases minerais de interesse, e teores maiores de fases minerais contendo carbonatos. A alteração destes teores dessa forma pode gerar aumento dos custos de produção e redução da qualidade dos produtos (Abouzeid, 2008; Zhang et al., 2009).

Neste cenário, rotas hidrometalúrgicas como a lixiviação seletiva podem se mostrar uma alternativa interessante para a remoção dos carbonatos no processamento mineral (Abouzeid, 2008; Ptáček, 2016). O ácido clorídrico em concentrações diluídas pode atuar como agente lixiviante e remover em grande escala os carbonatos de amostras minerais (Hamadi et al., 2012). No caso da calcita, por exemplo, ocorreria a solubilização do cálcio e um desprendimento de CO<sub>2</sub> do meio. (Zafar et al., 2006)

É importante que outras fases minerais também sejam monitoradas, pois se fases minerais como apatita também forem lixiviadas, a lixiviação não será seletiva. Esta reação é indesejada porque gera uma fonte a mais de consumo de HCl, ocasionando maiores custos:



Dessa forma, é interessante que parâmetros como a concentração de HCl e a razão líquido/sólido (L/S) sejam controlados, de modo a garantir eficiência da reação.

## 2. Objetivos

Testar diferentes parâmetros de ensaio de lixiviação clorídrica para uma amostra com altos teores de carbonatos, de forma a determinar uma condição ótima de trabalho que possibilite extrair o máximo possível de tais substâncias para o licor de lixiviação, sem que haja a extração simultânea de pirocloro e apatita na etapa estudada.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Ensaio Iniciais de Lixiviação Clorídrica

A amostra cedida foi previamente homogeneizada e seca em estufa (marca Odontobras) por 24 horas a uma temperatura de 105°C e, então, foi armazenada em dessecador. O planejamento experimental realizado foi guiado respeitando-se as informações contidas na tabela 1, onde foram tidas como variáveis a temperatura reacional (T), o tempo (t), a razão líquido-sólido (L/S), e a concentração do agente lixiviante HCl. A massa de sólido foi pesada em balança de prato aberto (marca BEL) em um reator de borossilicato. Ao reator com o sólido foi adicionada a massa de água destilada correspondente à razão L/S do ensaio. O volume de ácido foi adicionado cuidadosamente com auxílio de uma bureta com torneira dosadora. O volume de agente lixiviante (HCl), água, e massa de sólido (amostra) foram calculados para cada ensaio de modo a respeitar um volume final de reação de 800 mL. No início da adição de agente lixiviante o tempo foi cronometrado até o final do ensaio. A temperatura reacional foi medida com auxílio de termopar e controlada por uma placa de aquecimento (marca IKA), que também foi responsável pela agitação constante de 300 RPM em todos os ensaios.

O pH ao longo da reação também foi monitorado com auxílio de pHmetro (marca Analion). Após o fim de cada experimento, a suspensão contida no reator foi imediatamente filtrada com auxílio de papel de filtro quantitativo, funil de büchner e kitasato, de modo a se obter um sólido no papel de filtro e um licor de lixiviação no kitasato. O licor obtido foi armazenado, e o sólido contido no papel de filtro foi lavado com 200 mL de água destilada, obtendo-se uma solução de lavagem no kitasato, que foi também armazenado. O resíduo final no filtro foi seco por 24 horas em estufa a 105°C. Após isso, os licores foram enviados para análise quantitativa por ICP-OES. Os resíduos e a amostra-mãe foram enviados para análise semi-quantitativa por FRX.

Tabela 1. Condições reacionais dos testes de lixiviação clorídrica.

| Ensaio | T (°C) | t (min) | L/S (vol/massa) | Conc. de HCl (%m/m) |
|--------|--------|---------|-----------------|---------------------|
| HCl-1  | 25     | 30      | 10/1            | 5                   |
| HCl-2  | 30     | 30      | 10/1            | 5                   |
| HCl-3  | 35     | 30      | 10/1            | 5                   |
| HCl-4  | 40     | 30      | 10/1            | 5                   |
| HCl-5  | 25     | 20      | 10/1            | 5                   |
| HCl-6  | 25     | 10      | 10/1            | 5                   |
| HCl-7  | 25     | 40      | 10/1            | 5                   |
| HCl-8  | 25     | 5       | 10/1            | 5                   |
| HCl-9  | 25     | 30      | 2/1             | 5                   |
| HCl-10 | 25     | 30      | 4/1             | 5                   |
| HCl-11 | 25     | 30      | 6/1             | 5                   |
| HCl-12 | 25     | 30      | 15/1            | 5                   |
| HCl-13 | 25     | 30      | 10/1            | 0,5                 |
| HCl-14 | 25     | 30      | 10/1            | 1                   |
| HCl-15 | 25     | 30      | 10/1            | 3                   |
| HCl-16 | 25     | 30      | 10/1            | 7                   |

### 3.2. Ensaios de detalhamento de lixiviação clorídrica

Após os ensaios supracitados, foram realizados ensaios de detalhamento da rota, utilizando um planejamento estatístico do tipo “cubo+estrela com ponto central”. Tal planejamento é demonstrado na tabela 2.

Tabela 2. Condições reacionais dos testes de detalhamento de lixiviação clorídrica.

| Teste       | L/S  | Conc. de HCl (%m/m) |
|-------------|------|---------------------|
| RHCI-1      | 4.00 | 1.00                |
| RHCI-2      | 4.00 | 5.00                |
| RHCI-3      | 8.00 | 1.00                |
| RHCI-4      | 8.00 | 5.00                |
| RHCI-5      | 3.17 | 3.00                |
| RHCI-6      | 8.83 | 3.00                |
| RHCI-7      | 6.00 | 0.17                |
| RHCI-8      | 6.00 | 5.83                |
| RHCI-9 (C)  | 6.00 | 3.00                |
| RHCI-10 (C) | 6.00 | 3.00                |

Nestes ensaios, foram tidas como variáveis apenas a razão líquido-sólido (L/S) e concentração do agente lixiviante. O tempo e temperatura foram mantidos constantes nos valores de 10 minutos e 25°C. A agitação também foi mantida em 300 RPM. O procedimento realizado em cada ensaio foi análogo ao dos ensaios iniciais, utilizando-se os mesmos equipamentos necessários.

### 3.3. Ensaios de otimização da rota

Nesta etapa foi realizado um ensaio a fim de verificar um possível ponto ótimo da rota, onde as condições foram determinadas na lista a seguir:

- Temperatura reacional: 25°C;
- Tempo: 10 minutos;
- Razão L/S: 5,07/1;
- Concentração de HCl: 3,93%.

Os procedimentos realizados na lixiviação também foram análogos aos anteriores. Durante as etapas dos procedimentos foram realizadas réplicas dos ensaios.

## 4. Resultados e Discussões

A análise por FRX da amostra-mãe utilizada nos experimentos de lixiviação produziu o seguinte resultado:

Tabela 3. Resultados de FRX da amostra original (% m/m).

| 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> |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1,85                          | 16,62            | 3,38                           | 22,25 | 3,82             | 5,98 | 10,76                          | 3,04                           |

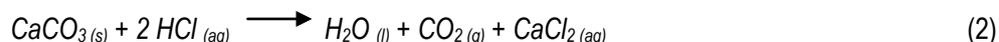
Neste trabalho, sabe-se que os carbonatos presentes na amostra são, em sua maioria, de Ca, Fe e Mg. A maior parte destes carbonatos estão na forma de calcita. Os percentuais de extração serão indicados por CaO para acompanhamento da fase calcita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a fase siderita, e MgO para a fase dolomita. Vale ressaltar que outras fases minerais também podem conter os elementos Ca, Fe e Mg. Deve-se considerar também que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram utilizados para monitorar a solubilização de apatita e pirocloro. Um alto percentual de extração dessas espécies é indesejado, pois há interesse em extrai-los somente em fases posteriores do processo.

Os resultados obtidos por ICP-OES se mostraram similares aos obtidos por FRX. Dessa forma, os resultados de FRX serão utilizados para a demonstração do percentual de extração nas etapas dos experimentos.

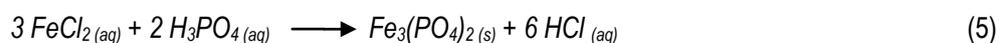
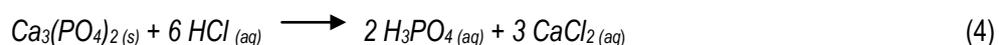
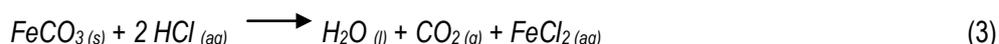
#### 4.1. Percentual de Extração nos Ensaio Iniciais de Lixiviação Clorídrica

Nesta etapa, foram obtidos percentuais de extração que variaram nas seguintes faixas: CaO 18% – 93%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2% – 35%, MgO 1% – 67%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 7% - 32% e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0% – 98%. Tais variações podem mostrar a possibilidade da existência de parâmetros que viabilizem alta extração de carbonatos e baixa solubilização de pirocloro e apatita. Os resultados das réplicas realizadas confirmam os resultados obtidos.

Durante a realização dos testes, foi observada a formação intensa de espuma durante a adição de HCl. Isso se deve ao desprendimento de CO<sub>2</sub> do meio reacional. À exemplo do carbonato de cálcio, é possível pensar que a seguinte reação explica tal desprendimento:



Ao final de cada filtração, os licores se apresentaram totalmente transparentes, com coloração que variava do incolor ao amarelo-esverdeado. No entanto, após aproximadamente 2h de repouso houve a formação de precipitados, que variavam do branco ao marrom. Tais precipitados foram enviados à análise por ICP-OES, e foi verificado que os precipitados são formados basicamente por fosfatos de Fe, Ca e Mg. Para o caso do ferro, por exemplo, uma reação possível para explicar sua precipitação pós filtração seria uma reação lenta entre o fosfato solubilizado proveniente da apatita e o ferro solubilizado proveniente da siderita. Vale ressaltar que seria natural pensar na reação (4) deslocada no sentido inverso, devido à natureza de ácido forte do HCl. No entanto, nas condições pós-teste, há uma concentração grande de fosfatos no meio, e os precipitados são observados nos testes em que os valores finais de pH foram maiores, onde a concentração de HCl final seria menor. Nesse sentido, é possível pensar que existe a possibilidade para a reação (5) ocorrer em certa escala no sentido indicado.



As variáveis temperatura reacional e tempo foram pouco influentes na solubilização dos elementos de interesse (Ca, Fe, Mg, Nb, P). Por isso, nas etapas posteriores optou-se por realizar o detalhamento da rota utilizando as variáveis que se mostraram mais influentes: razão líquido/sólido (L/S) e concentração de HCl.

#### 4.2. Percentual de Extração nos Ensaio de Detalhamento de Lixiviação Clorídrica

Nestes ensaios, foram obtidos percentuais de extração que variaram da seguinte forma: CaO 2% – 86%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0% – 27%, MgO 1% – 53%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0% - 18% e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0% – 50%.

A análise estatística realizada pelo grupo de trabalho no software *Statistica* gerou as seguintes conclusões: a concentração de ácido tem o efeito mais importante para a redução dos teores de CaO no produto sólido final, dentro dos limites testados; o aumento da razão L/S afeta a redução de CaO na amostra; a interação entre as variáveis L/S e concentração de ácido se mostrou significativa.

Tal análise estatística gerou modelos matemáticos que estimam o percentual de CaO no resíduo sólido pós-lixiviação ( $R^2 = 0,997$ ) e o percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extraído para o licor ( $R^2 = 0,945$ ), segundo as variáveis L/S e %HCl (concentração de HCl utilizada na lixiviação). Ambos os modelos foram calculados para um nível de 95% de confiança. Segundo o modelo, o percentual de extração otimizado de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seria de 6,35% (podendo estar entre 0 e 14% com 95% de confiança). Para CaO, o percentual de extração seria de 57,44% (podendo estar entre 52,22 e 62,28% com 95% de confiança) nas mesmas condições.

#### 4.2. Percentuais de Extração dos Ensaio de Otimização da Rota

Tabela 6. Percentuais de extração médios para os ensaios de otimização.

|                          | % de extração médio           |                  |                                |          |                  |          |                                |                                |
|--------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|----------|------------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|
|                          | 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> |
| OTHCl 1 (obtido por FRX) | 0,00                          | 17,20656         | 13,44462                       | 49,03506 | 13,02278         | 0,00     | 0,00                           | 19,22163                       |
| OTHCl 1 (obtido por ICP) | 0,00060                       | 0,00019          | 0,00108                        | 61,44546 | 0,00006          | 13,95633 | 5,97846                        | 0,00046                        |

Ao observar os resultados acima, pode-se verificar que para os elementos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> percebe-se uma certa discrepância entre os resultados de FRX e ICP, onde os resultados de FRX indicam certa extração destes elementos para o licor, enquanto os resultados de ICP indicam uma extração muito próxima de 0. Esta discrepância pode ser explicada se estes elementos estiverem presentes no precipitado do licor, que foi observada ao decorrer de 1 dia após a filtração. No caso do CaO, os resultados de ICP e FRX mostram extrações dentro da faixa esperada pelo modelo estatístico e muito próxima à ela, respectivamente. Para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o resultado de extração por FRX também se encontra muito próximo ao esperado pelo modelo.

## 5. Conclusões

Através deste estudo, pode-se pensar que a rota hidrometalúrgica de lixiviação clorídrica pode se mostrar promissora, de forma que foi possível obter condições de alta remoção de carbonatos da amostra, sem remover as fases minerais de interesse (pirocloro e apatita) da amostra. As análises estatísticas e o teste final de otimização sugeriram as condições de razão líquido sólido 5,07/1 e concentração de HCl de 3,93% para uma lixiviação seletiva. Tais condições foram verificadas com sucesso na última etapa estudada. Nesta etapa, grande parte da calcita foi removida, como sugeriu a alta extração de cálcio em relação à do nióbio. Para posteriores trabalhos, é importante estudar a recuperação eficiente do ácido utilizado na lixiviação, de modo a diminuir os custos do processo. Também seria interessante analisar a composição química dos precipitados do licor, para confirmar a presença de nióbio nos mesmos.

## 6. Agradecimentos

Agradeço à minha supervisora Marisa Nascimento, a todos os colaboradores do CETEM, à família e ao CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABOUZEID, A.Z.M. **Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview**. Int. J. Miner. Process. 85, 2008, p.59-84.
- ZHANG, F., ZHANG, W., MA, W. **The Chemical Fertilizer Industry in China**. International Fertilizer Industry Association, Paris, 2009.
- HAMADI, A.S., REMEDHAN, S.T., ALI, H.A. **Phosphate rock treatment with hydrochloric acid for increasing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content**. Eng. Tech J. 30, 2012, p.67-76.
- ZAFAR, Z.I., ANWAR, M.M., PRITCHARD, D.W. **Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions**. Miner. Eng. 19, 2006, p.1459-1461.