



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**ESCOLA POLITÉCNICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**MARIANA GONÇALVES DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA FOSFÁTICA DE ANGICO  
DOS DIAS (BA) VISANDO A RECUPERAÇÃO DE CÉRIO,  
LANTÂNIO E NEODÍMIO**

Salvador  
2018



**MARIANA GONÇALVES DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA FOSFÁTICA DE ANGICO  
DOS DIAS (BA) VISANDO A RECUPERAÇÃO DE CÉRIO,  
LANTÂNIO E NEODÍMIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima.

Salvador  
2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

dos Santos, Mariana Gonçalves  
CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA FOSFÁTICA DE ANGICO DOS DIAS (BA)  
VISANDO A RECUPERAÇÃO DE CÉRIO, LANTÂNIO E NEODÍMIO Dissertação  
/ Mariana Gonçalves dos Santos. -- Salvador, 2018.  
153 f. : il

Orientador: Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima.  
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia,  
Escola Politécnica, 2018.

1. Angico dos Dias. 2. Terras raras. 3. Caracterização. 4.  
Apatita. 5. Lixiviação ácida. I. de Andrade Lima, Luiz Rogério  
Pinho. II. Título.

**CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA FOSFÁTICA DE ANGICO DOS DIAS (BA)  
VISANDO A RECUPERAÇÃO DE CÉRIO, LANTÂNIO E NEODÍMIO.**

**MARIANA GONÇALVES DOS SANTOS**

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Dr<sup>a</sup>. Ana Cláudia Queiroz Ladeira \_\_\_\_\_

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 19999.

Dr. Carlos Antônio de Moraes \_\_\_\_\_

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas, pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2002.

Prof. Dr. Luís Alberto Dantas Barbosa \_\_\_\_\_

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karen Valverde Pontes \_\_\_\_\_

Doutora em Engenharia Química, pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa através dos projetos 406872/2013-9 e 482362/2013-8.

Gostaria de demonstrar a minha mais profunda gratidão ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial, pela oportunidade, pelo aprendizado, eficiência e disponibilidade;

Ao LAMUME – UFBA, pela realização de análises no MEV;

A Luís Alexandre Dias Freitas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, pelas análises realizadas no ICP-OES;

Ao Dr. Carlos Antônio de Moraes do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, pelo fornecimento do D2EHPA, utilizado para a realização de experimentos de extração por solvente;

A CYTEC pelo fornecimento do Cyanex 572 para realização de experimentos de extração por solvente;

A Miguel Brandão – DNPM, pelo fornecimento das amostras coletadas na Galvani, matéria prima para a realização desse trabalho;

Ao PROTEC – UFBA, pela realização das difrações de raios-X.

Ao meu orientador, Prof. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima, pelos ensinamentos, conselhos, orientações e apoio durante essa toda a jornada;

A Rosemário Souza, pela realização de análise termogravimétrica e difração de raios-X.

A Jamile Guedes dos Santos, pela realização de experimentos em laboratório.

A minha família e aos meus queridos amigos.

A Deus, por me proporcionar a vida e todas as oportunidades de conhecer pessoas e viver experiências que fazem de mim uma pessoa melhor a cada dia.



“Não há nada mais prático do que uma boa teoria.”

Leonid Brejnev



## RESUMO

O presente trabalho caracterizou a rocha fosfática de Angico dos Dias (BA) com o intuito de melhor compreender as associações dos elementos terras raras presentes nesta rocha e determinar condições de lixiviação que apresentam melhor aproveitamento desses elementos. Para isso, foram coletadas amostras do minério, do concentrado fosfático, do concentrado magnético de baixo/médio campo e de alto campo da Unidade de Mineração de Angico dos Dias (BA), operada pela Galvani. A composição química realizada através de ICP-MS indicou altos teores de elementos terras raras em todas as amostras. O estudo mais detalhado do concentrado magnético de alto campo através de análises utilizando EPMS, mostrou que os elementos terras raras estão associados tanto à apatita, como à monazita e mostrou também a presença da cerianita. Foram realizados ensaios de lixiviação utilizando diferentes tipos de ácido para identificar condições adequadas para a recuperação de cério, lantânio e neodímio no concentrado magnético de alto campo. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos quando foi utilizado ácido nítrico 50%, com recuperação de cério, lantânio e neodímio de 52, 24 e 66% respectivamente. Ainda foram estudados os efeitos da temperatura, do tempo de lixiviação e concentração de sólidos. Resultados indicam que a lixiviação em temperatura ambiente apresenta resultados similares àqueles obtidos a 60°C. O tempo de lixiviação e a concentração de sólidos que apresentaram melhores resultados foram 4 horas e 30%, respectivamente. O estudo para avaliar a remoção do ferro do licor de lixiviação do concentrado magnético de alto campo com ácido nítrico 50% e ácido clorídrico 30%, utilizando-se extração por solvente com D2EHPA diluído em querosene alifático comercial e hexano mostra que é possível remover até 98% do ferro contido no licor da lixiviação com ácido nítrico e até 42% do ferro contido no licor da lixiviação com ácido clorídrico. Este estudo propôs uma rota de tratamento para o concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias (BA), utilizando a rota nítrica para possibilitar a recuperação de elementos terras raras. Essa rota também pode ser adaptada para o tratamento da rocha fosfática para permitir a produção desses elementos como subproduto ou co-produto da produção de fertilizantes.

Palavras-chave: Angico dos Dias; Terras raras; Caracterização; Apatita; Lixiviação ácida.



## ABSTRACT

This research characterized the phosphate rock of Angico dos Dias (BA) to better understand the associations of the rare earth elements present in the phosphate rock and to determine leaching conditions that present better recovery of cerium, lanthanum and neodymium. Samples of the ore, the phosphate concentrate, the low / medium magnetic field concentrate and the high field concentrate of the Unidade de Mineração de Angico dos Dias (BA) operated by Galvani were collected. The chemical composition performed through ICP-MS indicated high levels of rare earth elements in all samples. The more detailed study of the high magnetic field concentrate through analyzes using EPMS showed that the rare earth elements are associated with both apatite and monazite and also showed the presence of cerianite. Leaching tests were performed using different types of acid to identify suitable conditions for the recovery of cerium, lanthanum and neodymium contained in the high magnetic field concentrate. The most satisfactory results were obtained when using nitric acid 50%, with recovery of cerium, lanthanum and neodymium of 52, 24 and 66% respectively. The effects of temperature, leaching time and solids concentration were also studied. Results indicate that the leaching at room temperature presents results similar to those obtained at 60°C. The leaching time and the solids concentration that presented the best results were 4 hours and 30%, respectively. The study to evaluate iron removal from leach liquor from high magnetic field concentrate with nitric acid 50% and hydrochloric acid 30% using solvent extraction with D2EHPA diluted in commercial aliphatic kerosene and hexane shows that it is possible to remove up to 98% of the iron contained in the nitric acid leaching liquor and up to 42% of the iron contained in the hydrochloric acid leach liquor. This study proposed a treatment route for the high magnetic field concentrate of the Angico dos Dias (BA) plant, using the nitric route to enable the recovery of rare earth elements. This route can also be adapted for the treatment of phosphate rock to allow the production of these elements as a by-product or co-product of fertilizer production.

Keywords: Angico dos Dias; Rare earths; Characterization; Apatite; Acid leaching.



## LISTA DE QUADROS E TABELAS

<b>QUADRO 1</b> - DESCRIÇÃO E ESPECIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS FERTILIZANTES FOSFATADOS.....	43
<b>QUADRO 2</b> - CONTEÚDO TERRAS RARAS EM APATITAS, ROCHAS FOSFÁTICAS E CARBONATITOS DO BRASIL. ....	67
<b>QUADRO A</b> - RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NO ACTLABS (UT-6).....	43
<b>Quadro B</b> - Resultados das análises realizadas no ACTLABS (8-REE Assay Package).....	151
<b>TABELA 1</b> - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NA INDÚSTRIA.....	26
<b>TABELA 2</b> - PRODUÇÃO DE TERRAS RARAS E AS RESERVAS NO BRASIL E NO MUNDO. ....	28
<b>TABELA 3</b> - RESULTADOS ANALÍTICOS PARA ELEMENTOS TERRAS RARAS EM DUAS AMOSTRAS DE CARBONATITO DE ANGICO DOS DIAS (BA) (MG/KG).....	53
<b>TABELA 4</b> - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA APROXIMADA DO CARBONATITO DE ANGICO DOS DIAS (%). ....	55
<b>TABELA 5</b> - AGENTES LIXIVIANTE MAIS COMUNS. ....	58
<b>TABELA 6</b> - EXEMPLOS DE EXTRATANTES COMERCIAIS PARA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE TERRAS RARAS.....	63
<b>TABELA 7</b> – CONTEÚDO DE LANTANÍDEOS EM ROCHAS FOSFÁTICAS.....	65
<b>TABELA 8</b> - COMPOSIÇÃO DE LANTANÍDEOS EM AMOSTRAS DE ROCHAS FOSFÁTICAS (%).....	66
<b>TABELA 9</b> - EXEMPLOS DE ALGUNS EXTRATANTES UTILIZADOS PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS DAS TERRAS RARAS.....	80
<b>TABELA 10</b> - CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CLORÍDRICO, ÁCIDO NÍTRICO E ÁCIDO SULFÚRICO UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	87
<b>TABELA 11</b> - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS MENORES DAS AMOSTRAS DA USINA DE ANGICO DOS DIAS UTILIZANDO ICP-MS (%) .....	100
<b>TABELA 12</b> - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS TRAÇO DAS AMOSTRAS DA USINA DE ANGICO DOS DIAS UTILIZANDO ICP-MS (MG/KG).....	100
<b>TABELA 13</b> - COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS CRISTAIS DE APATITA E MICA NA AMOSTRA INVESTIGADA (ÓXIDOS % PESO) REFERENTES AOS PONTOS MOSTRADOS NA FIGURA 44. ....	112
<b>TABELA 14</b> - COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS CRISTAIS DE APATITA, MONAZITA E MICA NOS PONTOS ANALISADOS (ÓXIDOS % PESO) REFERENTES AOS PONTOS MOSTRADOS NAS FIGURAS 45 À 58. ....	115
<b>TABELA 15</b> - CONCENTRAÇÃO DE CÉRIO, LANTÂNIO E NEODÍMIO NA LIXÍVIA APÓS A LIXIVIAÇÃO DO MINÉRIO, DO CONCENTRADO FOSFÁTICO E DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE BAIXO/MÉDIO CAMPO. ....	124
<b>TABELA 16</b> - RECUPERAÇÃO DE CÉRIO, LANTÂNIO E NEODÍMIO NA LIXIVIAÇÃO DO MINÉRIO, CONCENTRADO FOSFÁTICO E CONCENTRADO MAGNÉTICO DE BAIXO/MÉDIO CAMPO UTILIZANDO ÁCIDO CLORÍDRICO 30% E ÁCIDO NÍTRICO 50% (%). ....	125



## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - DISTRIBUIÇÃO DO CONSUMO DE ROCHA FOSFÁTICA PELOS DIFERENTES SETORES INDUSTRIAIS NO BRASIL EM 2009. ....	23
<b>FIGURA 2</b> - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS (TR) E OUTROS METAIS COMUNS (MC) NA CROSTA TERRESTRE. ....	25
<b>FIGURA 3</b> – PAÍSES COM MAIOR PRODUÇÃO MINERAL DE TERRAS RARAS ENTRE 2010 E 2013. .	27
<b>FIGURA 4</b> – ESQUEMA DE EXECUÇÃO DA PESQUISA. ....	30
<b>FIGURA 5</b> – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES UTILIZANDO A ROTA SULFÚRICA. ....	36
<b>FIGURA 6</b> – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO E FOSFATO DE AMÔNIO. ....	39
<b>FIGURA 7</b> – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES UTILIZANDO A ROTA CLORÍDRICA. ....	40
<b>FIGURA 8</b> – ROTA CLORÍDRICA PARA A PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO E A RECUPERAÇÃO DAS TERRAS RARAS. ....	41
<b>FIGURA 9</b> – ESQUEMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES UTILIZANDO A ROTA NÍTRICA. ....	42
<b>FIGURA 10</b> – ESTRUTURA DA APATITA. ....	45
<b>FIGURA 11</b> – MAPA DE SITUAÇÃO COM A LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE OCORRÊNCIA DO COMPLEXO METACARBONATITO DE ANGICO DOS DIAS, ENTRE CAMPO ALEGRE DE LOURDES-BA E CARACOL-PI. ....	47
<b>FIGURA 12</b> – MAPA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO O CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL DO COMPLEXO METACARBONATÍTICO DE ANGICO DOS DIAS-BA, ENTRE CAMPO ALEGRE DE LOURDES-BA E CARACOL-PI. ....	49
<b>FIGURA 13</b> – MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA DO CORPO DE METACARBONATITO DE ANGICO DOS DIAS-BA, ENTRE CAMPO ALEGRE DE LOURDES-BA E CARACOL-PI. ....	50
<b>FIGURA 14</b> – MAPA GEOLÓGICO COM A LOCALIZAÇÃO DO METACARBONATITO DA REGIÃO DE FAZENDA PIMENTEIRAS (A) E MAPA GEOLÓGICO DA MINA DE FOSFATO DA GALVANI (B). ....	52
<b>FIGURA 15</b> - IMAGENS AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DA APATITA OVÓIDE RODEADA POR. ....	54
<b>FIGURA 16</b> - FLUXOGRAMA DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO DA GALVANI. ....	57
<b>FIGURA 17</b> - ESQUEMA GENERALIZADO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE. ....	61
<b>FIGURA 18</b> - FLUXOGRAMA DO ATAQUE DA ROCHA FOSFÁTICA COM $H_2SO_4$ , COM RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS POR PRECIPITAÇÃO ....	71
<b>FIGURA 19</b> – FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA O TRATAMENTO DA ROCHA FOSFÁTICA COM $HNO_3$ , COM A RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS E URÂNIO. ....	74
<b>FIGURA 20</b> - FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA O TRATAMENTO DA ROCHA FOSFÁTICA COM $HCL$ , COM A RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS E URÂNIO. ....	76
<b>FIGURA 21</b> - CURVA DE EQUILÍBRIO PARA O GADOLÍNIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $HCL$ . ....	78
<b>FIGURA 22</b> - CURVA DE EQUILÍBRIO PARA O GADOLÍNIO (A) E ÉRBIÓ (B) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $HCL$ . ....	79

<b>FIGURA 23</b> - EFEITO DA ACIDEZ NO FATOR DE SEPARAÇÃO COM D2EHPA DA SOLUÇÃO DE HNO <sub>3</sub> . .....	79
<b>FIGURA 24</b> - EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM FUNÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO COM CYANEX 572. A SOLUÇÃO ORIGINAL TEM 0,13 MOL/L DE CADA ELEMENTO EM MEIO CLORETO. A SOLUÇÃO DO EXTRATANTE TEM CONCENTRAÇÃO 1,0 MOL/L EM ISOPAR M. ....	81
<b>FIGURA 25</b> - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA UNIDADE DE MINERAÇÃO DE ANGICO DOS DIAS – GALVANI (BA), INDICANDO OS PONTOS ONDE AS AMOSTRAS FORAM COLETADAS. ....	83
<b>FIGURA 26</b> - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) JEOL JSM 6610LV DO LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA (LAMUME) – UFBA. ....	85
<b>FIGURA 27</b> - MICROSSONDA ELETRÔNICA (EPMA) JEOL MODELO JXA-8900 RL CENTRO DE MICROSCOPIA DA UFMG. ....	85
<b>FIGURA 28</b> - ESQUEMA DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO UTILIZANDO AGENTES LIXIVIANTEs ÁCIDOS. ....	86
<b>FIGURA 29</b> – ESQUEMA SIMPLIFICADO DOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DO FERRO UTILIZANDO D2EHPA 20% v/v EM QUEROSENE ALIFÁTICO COMERCIAL. ....	91
<b>FIGURA 30</b> - ESQUEMA SIMPLIFICADO DOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DO LANTÂNIO A PARTIR DE SOLUÇÃO SINTÉTICA DE LaCl <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O UTILIZANDO CYANEX 572. ....	93
<b>FIGURA 31</b> - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA UNIDADE DE MINERAÇÃO DE ANGICO DOS DIAS – GALVANI (BA), INDICANDO OS PONTOS ONDE AS AMOSTRAS FORAM COLETADAS. ....	95
<b>FIGURA 32</b> - DIFRATOGRAMA DO MINÉRIO DA UNIDADE DE MINERAÇÃO DE ANGICO DOS DIAS-GALVANI (BA). ....	97
<b>FIGURA 33</b> - DIFRATOGRAMA DO CONCENTRADO FOSFÁTICO DA UNIDADE DE MINERAÇÃO DE ANGICO DOS DIAS-GALVANI (BA). ....	97
<b>FIGURA 34</b> - DIFRATOGRAMA DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE BAIXO/MÉDIO CAMPO DA UNIDADE DE MINERAÇÃO DE ANGICO DOS DIAS - GALVANI (BA). ....	98
<b>FIGURA 35</b> - DIFRATOGRAMA DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA UNIDADE DE MINERAÇÃO DE ANGICO DOS DIAS - GALVANI (BA). ....	99
<b>FIGURA 36</b> - IMAGEM DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA EM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. ....	101
<b>FIGURA 37</b> - MAPEAMENTO Ca (A), Si (B), Al (C), Fe (D), Mg (E) e P (F) DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. ....	102
<b>FIGURA 38</b> - IMAGEM DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA EM ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. ....	103
<b>FIGURA 39</b> - MAPEAMENTO DE Ca (A), Si (B), P (C) e Fe (D) DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA ATRAVÉS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (CONTINUA). ....	103
<b>FIGURA 40</b> - IMAGEM EM ELÉTRONS RETRO DIFUNDIDOS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA. ....	105
<b>FIGURA 41</b> - DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS NAS PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DE ANGICO DOS DIAS REFERENTES A FIGURA 40: (A) Al, (B) Ca, (C) Ce, (D) Fe, (E) K, (F) La (CONTINUA). ....	106

<b>FIGURA 42</b> - IMAGEM EM ELÉTRONS RETRO DIFUNDIDOS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA. ....	108
<b>FIGURA 43</b> - DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS NAS PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DE ANGICO DOS DIAS REFERENTES A FIGURA 42: (A) AL, (B) CA, (C) CE, (D) FE, (E) K, (F), LA (CONTINUA).....	109
<b>FIGURA 44</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA (UNB) INDICANDO OS PONTOS ANALISADOS. ....	111
<b>FIGURA 45</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA (UFMG) INDICANDO OS PONTOS (2, 3 4 E 5) ANALISADOS. ....	113
<b>FIGURA 46</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA (UFMG) INDICANDO OS PONTOS (6 E 7) ANALISADOS. ....	113
<b>FIGURA 47</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA (UFMG) INDICANDO OS PONTOS (8 E 9) ANALISADOS. ....	114
<b>FIGURA 48</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS OBTIDA POR MICROSSONDA (UFMG) INDICANDO O PONTO (10) ANALISADO. ....	114
<b>FIGURA 49</b> - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CONCENTRADO GRAVIMÉTRICO DO ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS. ....	116
<b>FIGURA 50</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS AQUECIDO A 850°C OBTIDA POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. ....	117
<b>FIGURA 51</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS AQUECIDO A 850°C OBTIDA POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. ....	117
<b>FIGURA 52</b> - IMAGENS DE PARTÍCULAS DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DA USINA DE ANGICO DOS DIAS AQUECIDO A 850°C OBTIDA POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. ....	118
<b>FIGURA 53</b> - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO DA LIXIVIAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	120
<b>FIGURA 54</b> - CONCENTRAÇÕES DE CÉRIO, LANTÂNIO E NEODÍMIO NA LIXÍVIA PROVENIENTE DA LIXIVIAÇÃO COM HNO <sub>3</sub> .....	120
<b>FIGURA 55</b> - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO HCL E DO HNO <sub>3</sub> NA LIXIVIAÇÃO DO FE.....	121
<b>FIGURA 56</b> - EFEITO DA TEMPERATURA NA LIXIVIAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS. ....	121
<b>FIGURA 57</b> - EFEITO DO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS. ....	122
<b>FIGURA 58</b> - DIFRATOGRAMA DO REJEITO DA LIXIVIAÇÃO DO CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO.....	123
<b>FIGURA 59</b> - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA LIXIVIAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	124
<b>FIGURA 60</b> - CONCENTRAÇÃO DO FERRO NA SOLUÇÃO AQUOSA PROVENIENTE DA LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO NA CONCENTRAÇÃO DE 30% E ÁCIDO NÍTRICO NA CONCENTRAÇÃO DE 50% UTILIZANDO D2EHPA 20% EM QUEROSENE ALIFÁTICO.....	127

<b>FIGURA 61</b> -- EXTRAÇÃO DO FERRO DA SOLUÇÃO AQUOSA PROVENIENTE DA LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO NA CONCENTRAÇÃO DE 30% E ÁCIDO NÍTRICO NA CONCENTRAÇÃO DE 50% UTILIZANDO D2EHPA 20% EM QUEROSENE ALIFÁTICO. O USANDO CYANEX 572 COM DISTINTOS VALORES DE PH COM HEXANO OU QUEROSENE COMO DILUENTE. ....	127
<b>FIGURA 62</b> - CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO EM MEIO CLORETO USANDO CYANEX 572 COM DISTINTOS VALORES DE PH COM HEXANO OU QUEROSENE COMO DILUENTE. ....	128
<b>FIGURA 63</b> - EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO EM MEIO CLORETO USANDO CYANEX 572 COM DISTINTOS VALORES DE PH COM N-HEXANO OU QUEROSENE COMO DILUENTE.....	129
<b>FIGURA 64</b> - FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS A PARTIR DE CONCENTRADO MAGNÉTICO DE ALTO CAMPO DE ÂNGICO DOS DIAS.....	132

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AAS – Espectrofotometria de absorção atômica

CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral

D2EHPA – Ácido di (2-etilhexil) fosfórico

DAP - Fosfato Diamônico

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

EDS – Espectrometria de energia dispersiva

ETR – Elementos Terras Raras

ICP-OES – Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

ICPMS – Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente

MAP - Fosfato Monoamônico

MC – Metais comuns

SSP - Superfosfato Simples

SSPA - Superfosfato Simples Amoniado

TBP – Tributíil fosfato

TOPO - Óxido de tri-octilfosfina

TR – Terras raras

TSP - Superfosfato Triplo

USGS – United States Geological Survey

WDS – Espectrometria de comprimento de onda dispersivo



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>23</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
1.1 OBJETIVOS	29
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	31
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>33</b>
<b>FUNDAMENTOS</b>	<b>33</b>
2.1 ROCHAS FOSFÁTICAS E A INDÚSTRIA DO FÓSFORO	33
2.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS APATITAS	44
2.3 COMPLEXO METACARBONÁTICO DE ANGICO DOS DIAS	46
<b>2.3.1 Contexto Geológico Regional</b>	<b>47</b>
<b>2.3.2 Contexto Geológico Local e Litologia</b>	<b>50</b>
2.4 GALVANI FERTILIZANTES	56
2.5 LIXIVIAÇÃO E EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	58
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>65</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>65</b>
3.1 LIXIVIAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS FOSFÁTICAS	65
3.2 RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS PROVENIENTES DE SOLUÇÕES ÁCIDAS	70
<b>3.1.1 Meio Sulfeto</b>	<b>70</b>
<b>3.1.2 Meio Nítrico</b>	<b>72</b>
<b>3.1.3 Meio Cloreto</b>	<b>75</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>83</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>83</b>
4.1 COLETA DE AMOSTRAS	83
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	84
4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO	86
<b>4.3.1 Lixiviação Ácida do Concentrado Magnético de Alto Campo</b>	<b>87</b>
<b>4.3.2 Lixiviação Nítrica do Concentrado Magnético de Alto Campo</b>	<b>88</b>
<b>4.3.3 Lixiviação do Minério, Concentrado Fosfático e Rejeito de Baixo/Médio Campo</b>	<b>88</b>
<b>4.3.4 Cálculo da Recuperação de Cério, Lantânio e Neodímio</b>	<b>89</b>
<b>4.3.5 Materiais Utilizados na Lixiviação e Separação Sólido-Líquido</b>	<b>89</b>

4.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DO FERRO _____	90
4.5 CURVA DE EXTRAÇÃO DO LANTÂNIO _____	92
4.6 MATERIAIS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DO FERRO E DO LANTÂNIO: _____	92
4.7 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO _____	94
<b>CAPÍTULO 5 _____</b>	<b>95</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO _____</b>	<b>95</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS _____	95
5.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO _____	119
<b>5.2.1 Lixiviação Ácida do Concentrado Magnético de Alto Campo _____</b>	<b>119</b>
<b>5.2.2 Lixiviação Nítrica do Concentrado Magnético de Alto Campo _____</b>	<b>121</b>
<b>5.2.3 Lixiviação do Minério, Concentrado Fosfático e Rejeito de Baixo/Médio Campo _____</b>	<b>124</b>
5.3 PURIFICAÇÃO DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO _____	126
<b>5.3.1 Extração por Solvente do Ferro _____</b>	<b>126</b>
5.4 CURVA DE EXTRAÇÃO DO LANTÂNIO _____	128
5.5 TRATAMENTO PROPOSTO PARA RECUPERAÇÃO DE LANTANÍDEOS _____	130
<b>CAPÍTULO 6 _____</b>	<b>133</b>
<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____</b>	<b>133</b>
6.1 CONCLUSÕES _____	133
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____	135
<b>CAPÍTULO 7 _____</b>	<b>137</b>
<b>PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO PRESENTE TRABALHO _____</b>	<b>137</b>
<b>REFERÊNCIAS _____</b>	<b>139</b>
<b>ANEXOS _____</b>	<b>145</b>

---

# CAPÍTULO 1

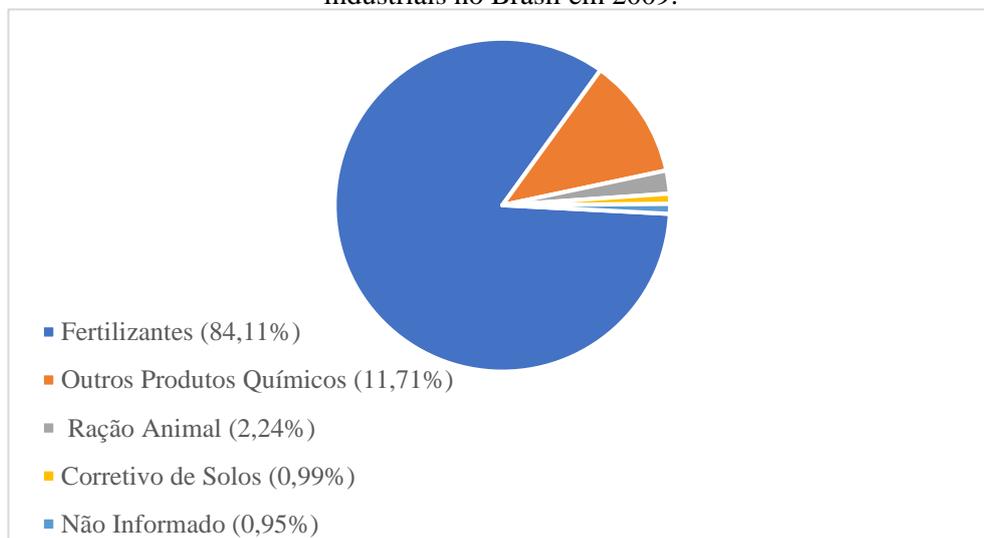
## INTRODUÇÃO

---

A rocha fosfática é a única fonte viável de fósforo, podendo ser encontrada em depósitos de origem sedimentar, ígnea ou biogenética (DNPM, 2009). As rochas fosfáticas podem conter até 1% de óxido de terras raras, que ocorrem em substituição isomórfica ao íon cálcio na estrutura dos minerais, sendo que o cério, o lantânio e o neodímio representam 80% desse total (HABASHI, 1985). Dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2015) mostram que em 2015 foram produzidas 242 milhões de toneladas (Mt) de rochas fosfáticas no mundo, e no mesmo ano o Brasil produziu 6,1 Mt de concentrado de rochas fosfáticas (USGS, 2015). Esse concentrado possui sua maior aplicação na indústria de fertilizantes (Figura 1), que utiliza em sua grande maioria a rota sulfúrica para a produção dos mesmos, gerando grande quantidade de sulfato de cálcio como rejeito (BANDEIRA et al., 2002).

No Brasil, os estados detentores da produção de fosfato são Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Santa

**Figura 1** - Distribuição do consumo de rocha fosfática pelos diferentes setores industriais no Brasil em 2009.



(Fonte: Adaptado de KULAIF, 2006)

Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia e Paraíba, sendo que cerca de 80% das jazidas de fosfato são de origem ígnea, com baixo teor e significativa presença de rochas carbonatíticas e micas.

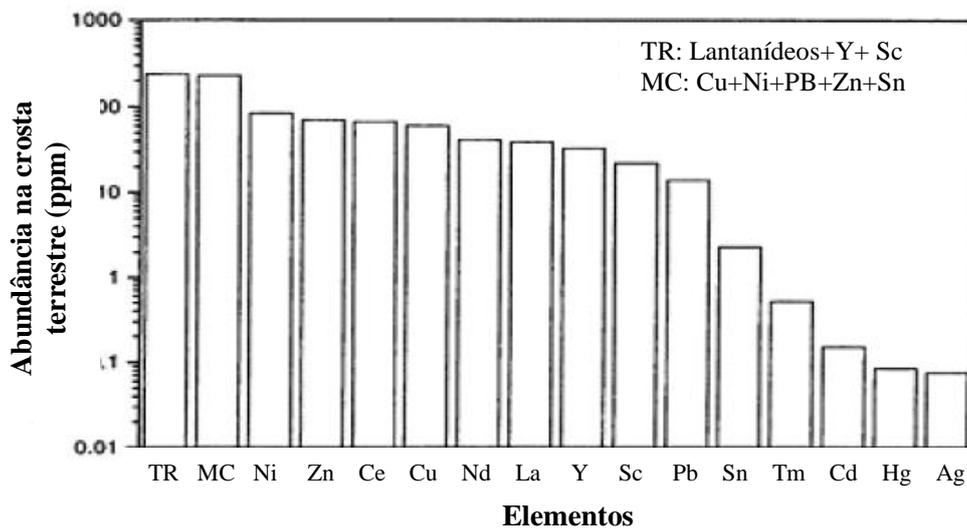
De acordo com o DNPM (2015), a produção brasileira de rocha fosfática em 2014 foi oriunda de 13 minas:

- No Estado de Minas Gerais - nos municípios de Tapira (maior mina de fosfato do país) e Araxá (Barreiro e F4), sendo essas três minas operadas pela Vale; ainda no Estado de Minas Gerais, nos municípios de Patos de Minas (Vale) e Lagamar (Galvani);
- No Estado de Goiás - nos municípios de Catalão e Ouidor, as empresas Vale e Anglo American operam duas minas.
- No Estado de São Paulo - as minas de Cajati (Vale) e Serrote (Socal);
- No Estado da Bahia - nos municípios de Campo Alegre de Lourdes e Irecê, ambas operadas pela empresa Galvani;
- No Estado do Tocantins - no município de Arraias, operada pela empresa Mbac;
- No Pará – nos municípios de Bonito e Santa Maria do Pará, da empresa Fosfatar

Apesar de serem listados 370 minerais detentores de teores acima de 10% de fósforo, apenas os da série da apatita são considerados minerais-minério. A apatita é um mineral de fósforo encontrado quase sempre presente em rochas carbonatíticas com teores de  $P_2O_5$  variando de 5 a 15% e seus depósitos apresentam geologia e mineralogia extremamente complexas (DNPM, 2009). Sua composição pode variar de acordo com o ambiente em que foi formada de acordo com as necessidades de compensação de cargas resultante da substituição de íons com cargas diferentes em relação à sua composição ideal (ULIANA, 2010). De acordo com Bandeira et al. (2002) os minérios apatíticos nacionais são fontes potenciais de subprodutos, tais como: elementos de terras- raras, flúor, urânio, escândio, gálio e estrôncio.

Elementos terras raras correspondem a um grupo de 17 elementos quimicamente similares, incluindo o escândio, o ítrio e os lantanídeos, que por serem quimicamente similares são encontrados juntos em minerais e se comportam quimicamente de forma análoga (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). De acordo com Habashi (2013), os lantanídeos recebem a denominação de terras raras de forma inapropriada, pois não são raros e são litofílicos, sendo encontrados na forma de óxidos em carbonatos, silicatos, titânio-tântalo-niobatos e fosfatos, são tão abundantes na crosta terrestre quanto qualquer outro metal comum, como pode ser visto na Figura 2.

**Figura 2** - Abundância dos elementos terras raras (TR) e outros metais comuns (MC) na crosta terrestre.



(Fonte: Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005)

Os elementos terras raras em suas formas elementares podem variar de cinza escuro a prateado, são macios, dúcteis e maleáveis, comumente reativos, principalmente em temperaturas elevadas ou quando são separados. Devido às suas propriedades físico-químicas possuem um vasto campo de aplicação, que vão desde a catálise até a produção de ímãs e componentes óptico e eletro-eletrônicos, como mostra a Tabela 1.

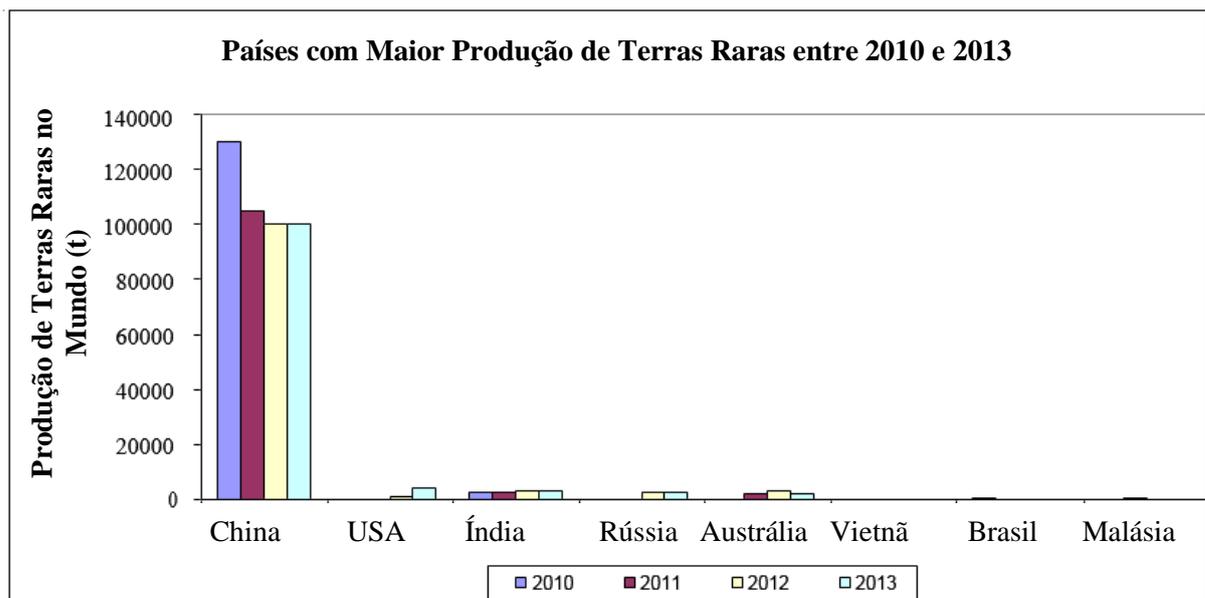
**Tabela 1** - Principais aplicações de elementos terras raras na indústria.

Elemento	Símbolo	Aplicação
Escândio	Sc	Ligas Al-Sc de alta resistência, tubos de feixe de elétrons
Ítrio	Y	Capacitores, materiais que exibem o fenômeno de luminescência, filtros de microondas, vidros, sensores de oxigênio, radares, lasers, supercondutores
Lantânio	La	Vidros, cerâmicas, catalisadores para automóveis, materiais que exibem o fenômeno de luminescência, pigmentos, acumuladores
Cério	Ce	Pó de polir, cerâmica, vidros, catalisadores, pigmentos, metal, filtros UV
Praseodímio	Pr	Cerâmica, vidro, pigmentos
Neodímio	Nd	Ímãs permanentes, catalisadores, filtros infravermelhos, pigmentos para vidro, lasers
Promécio	Pm	Fontes para dispositivos de medição, baterias nucleares em miniatura, fósforo
Samário	Sm	Ímãs permanentes, filtros de microondas, indústria nuclear
Európio	Eu	Materiais que exibem o fenômeno de luminescência
Térbio	Tb	Materiais que exibem o fenômeno de luminescência
Disprósio	Dy	Materiais que exibem o fenômeno de luminescência, cerâmica, indústria nuclear
Hólmio	Ho	Cerâmica, lasers, indústria nuclear
Érbio	Er	Cerâmica, corantes para vidro, fibras ópticas, lasers, indústria nuclear
Itérbio	Yb	Metalurgia, indústria química
Lutécio	Lu	Centeiros de cristal único
Túlio	Tm	Tubos de feixe de eletrônico, visualização de imagens em medicina
Gadolínio	Gd	Visualização de imagens em medicina, detecção óptica e magnética, cerâmica, vidros, cintiladores de cristal

(Fonte: Adaptado de CHARALAMPIDES et al, 2015)

No começo do século XX o Brasil era o principal produtor mundial de elementos terras-raras, obtidos de areias monazíticas encontrada no seu litoral. Nos anos 1980 a China passou a ser o maior produtor mundial de terras-raras a partir de depósitos de minério de ferro contendo uma mistura de monazita e bastnasita. Devido aos baixos preços dos terras-raras produzido pela China nos anos 1990 o Brasil parou completamente a sua produção de terras-raras (LAPIDO-LOUREIRO, 1994). Dados mais recentes do USGS (2014) mostram que, de 2010 a 2013, a China liderou a produção mundial de terras raras, seguida por Estados Unidos, Índia, Rússia, Austrália, Vietnã, Brasil e Malásia, como mostra a Figura 3. Apesar de serem conhecidos muitos minerais que contém terras raras, as principais fontes de ETR (elementos terras raras) são a monazita, xenotima, bastnasita e rochas fosfáticas, sendo que a monazita e bastnasita são os mais utilizados para obter esses elementos.

**Figura 3** – Países com maior produção mineral de terras raras entre 2010 e 2013.



(Fonte: Adaptado de CHARALAMPIDES et al, 2015)

Ainda de acordo com o USGS (2017), as reservas brasileiras de terras raras economicamente viáveis podem somar  $22 \times 10^6$  toneladas, representando aproximadamente 16% do total das reservas no mundo. A Tabela 2 apresenta as reservas lavráveis e a produção de terras raras nos anos de 2015 e 2016 no Brasil e no mundo. É importante salientar que em 2014 o DNPM não registrou nenhuma produção de elementos terras raras no Brasil.

**Tabela 2** - Produção de terras raras e as reservas no Brasil e no mundo.

	Produção Mineral (t)		Reservas (t)
	2015	2016	
Estados Unidos	5,900	—	1,400,000
Austrália	12,000	14,000	3,400,000
<b>Brasil</b>	<b>880</b>	<b>1,100</b>	<b>22,000,000</b>
Canadá	—	—	830,000
China	105,000	105,000	44,000,000
Groelândia	—	—	1,500,000
Índia	1,700	1,700	6,900,000
Malásia	500	300	30,000
Malawi	—	—	136,000
Rússia	2,800	3,000	18,000,000
África do Sul	—	—	860,000
Tailândia	760	800	NA
Vietnã	250	300	22,000,000
<b>Total Mundial (aprox.)</b>	<b>130,000</b>	<b>126,000</b>	<b>120,000,000</b>

(Fonte: Adaptado de USGS, 2017)

Na região de Angico dos Dias (Bahia) encontra-se um importante depósito de rocha fosfática de origem ígnea, datado do período pré-cambriano, sendo o único carbonatito linear conhecido no país. Este jazimento de fosfato residual possui teor médio de 15,4% de  $P_2O_5$ , sendo suas rochas principais carbonatitos e sienitos. Os carbonatitos apresentam em média 14% de apatita. Este depósito vem sendo explorado pela empresa Galvani para produção de fertilizantes. Estudos prévios indicam relevante presença de terras-raras leves e valores anômala mente baixos de tório e urânio. Os teores de terras-raras nos carbonatitos de Angico dos Dias chegam a 2706 mg/kg enquanto o teor destes elementos nas apatitas pode chegar a 7483 mg/kg (SILVA et al., 1988; LAPIDO-LOUREIRO, 1994).

A Galvani, para a produção de concentrado fosfático, utiliza concentração magnética de baixa, média e alta intensidade para remoção da biotita, magnetita e monazita. A fração não magnética é utilizada na produção de fertilizantes e a fração magnética é descartada como rejeito. Embora o depósito de Angico dos Dias possua altos teores de elementos terras raras, atualmente estes não são recuperados como co-produtos ou sub-produtos na produção de fertilizantes, e estão presentes no minério, no concentrado fosfático e no rejeito da concentração magnética. O rejeito da concentração magnética de alto campo apresenta elevadas concentrações de cério, lantânio e neodímio e como principais constituintes a flúor-apatita, hidrobiotita-vermiculita e monazita, sendo os altos teores de terras raras presentes neste rejeito

explicado pela presença de apatita e monazita (DE ANDRADE LIMA e SANTOS, 2016; LAPIDO-LOUREIRO, 1994; SILVA et al., 1988).

Dado o exposto, apresenta-se como uma proposta atrativa a recuperação desses elementos terras raras contidos no rejeito. Desta forma, este trabalho tem como principal objetivo caracterizar o rejeito magnético de alto campo da produção de concentrado fosfático da Unidade de Mineração Angico dos Dias – Galvani (BA), assim como identificar agentes lixiviantes que apresentam melhor recuperação do cério, lantânio e neodímio neste rejeito. São apresentados também resultados da purificação do licor de lixiviação ácida para posterior precipitação e separação desses elementos terras raras.

## 1.1 OBJETIVOS

### **Objetivo Geral**

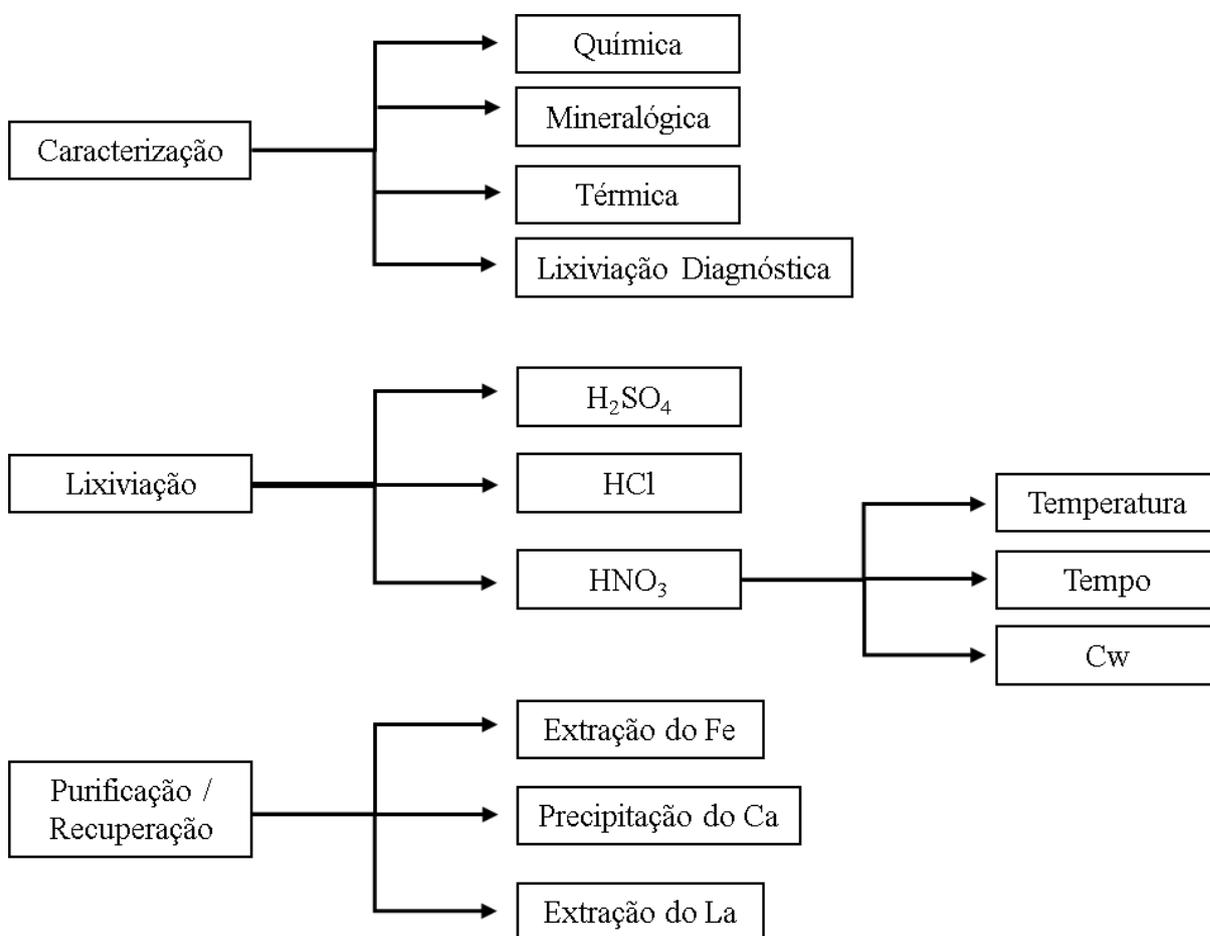
O objetivo geral deste trabalho é caracterizar a rocha fosfática da Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani localizado na região de Angico dos Dias (BA) e propor uma rota de tratamento para essa rocha permitindo a recuperação de elementos terras raras como subproduto da produção de fertilizantes.

### **Objetivos Específicos**

- Caracterização química, mineralógica e térmica do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias (BA);
- Identificar agentes lixiviantes que apresentam melhor recuperação de cério, lantânio e neodímio do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias (BA);
- Identificar condições de lixiviação que proporcione maior recuperação de cério, lantânio e neodímio do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias (BA);
- Propor uma rota para tratamento e recuperação de cério, lantânio e neodímio contidos no concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias (BA).

Para a realização deste trabalho, o mesmo foi dividido em três partes. Primeiramente foi feita a caracterização do material coletado na Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani (BA). Em seguida foi feita a caracterização deste material unitizando. Em seguida foram executados os ensaios de lixiviação em bancada, para determinação de condições que proporcionem maior recuperação de cério, lantânio e neodímio. Por último foram realizados testes de extração por solvente para purificação da lixívia e recuperação dos terras raras. O esquema da Figura 4 mostra as etapas que foram executadas neste trabalho

**Figura 4** – Esquema de execução da pesquisa.



(Fonte: Autoria própria)

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em sete capítulos.

O primeiro capítulo apresenta uma introdução ao tema que é abordado neste trabalho, os motivos que levaram a escolha desse tema, os objetivos e a ordem de estruturação do texto.

No segundo capítulo são apresentados conceitos importantes para a compreensão do trabalho.

No terceiro capítulo é apresentada uma síntese de trabalhos realizados por outros autores associadas ao tema abordado neste trabalho e sumariza as principais ideias desses autores.

O quarto capítulo descreve os métodos utilizados para a realização da parte experimental deste trabalho.

No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados.

O sexto capítulo apresenta as conclusões do presente estudo e as recomendações de trabalhos futuros.

O sétimo e último capítulo apresenta as publicações relacionadas ao presente trabalho.



---

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTOS

---

### 2.1 ROCHAS FOSFÁTICAS E A INDÚSTRIA DO FÓSFORO

O fósforo é um elemento químico de número atômico igual a 15, pertencente ao grupo dos não-metais na tabela periódica. Esse elemento é abundante na crosta terrestre, ocorrendo somente sob uma única forma estável, como íon ortofosfato ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> e com estado de oxidação mais estável, o pentavalente. Ocorre mais comumente na forma de sais, conhecidos como fosfatos. Ele desempenha um papel muito importante na produção de energia vegetal, sendo crucial na fotossíntese e para reprodução das plantas, além de participar do processo de crescimento e sustentação das plantas e animais, não existindo nenhum substituto para ele. Apresenta um ramo variado de aplicações, mas sua aplicação principal é na agricultura, na forma de fertilizantes. É muito importante que o fósforo seja aproveitado na forma de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) para que possa ser utilizado na forma de fertilizantes na reposição de nutrientes que são retirados pelas plantas (DNPM, 2009).

O fósforo é um elemento fundamental à manutenção da vida, pois entra na composição do núcleo das células. Seu ciclo tem início nos fosfatos minerais (apatita), passa para o solo por solubilização, é absorvido pelas plantas, é consumido por herbívoros e onívoros e por fim retorna ao solo através dos excrementos desses animais. No entanto, há um déficit no retorno do fósforo ao solo, sendo necessário fazer a reposição desse elemento com o uso de fertilizantes. Juntamente com o nitrogênio e o potássio, é um dos três macronutrientes principais (LAPIDOLOUREIRO et al, 2008).

O fósforo é o décimo elemento mais comum na crosta terrestre. Seus minérios são rochas que se formam em ambientes variados e comumente apresentam mais de um tipo de fosfato em

sua composição (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008). Rocha fosfática é comumente definida como uma rocha que contém minerais de fosfato em concentração suficiente para uso comercial. A rocha fosfática é a única fonte viável de fósforo, podendo ser encontrada em depósitos de origens sedimentares, ígneas ou biogênicas, sendo os de origem sedimentar e ígnea os depósitos mais importantes e principais fontes de fosfato. Embora muitos minerais que contém fósforo sejam conhecidos, apenas os da série da apatita são considerados minerais minério.

A apatita é um mineral-minério de fósforo do grupo dos fosfatos (com teor de  $P_2O_5$  variando de 5 a 15%), encontrado sempre presente nas rochas carbonatíticas e, atualmente, único mineral-minério de fósforo com interesse econômico (CARR, 1994; DNPM, 2009; ULIANA, 2010). Esses minérios podem ser utilizados diretamente no solo como fertilizantes ou após beneficiamento na produção desses, ou de produtos de valor agregado e estratégico na agroindústria. Para tanto, é necessário que o minério beneficiado tenha teores maiores que 30% de  $P_2O_5$ , razão  $CaO/P_2O_5$  menor do que 1,6, teor de  $MgO$  inferior a 1% e baixos teores de Fe e As.

As rochas fosfáticas no Brasil ocorrem em seis ambientes geológicos distintos listados abaixo:

(i) Magmáticos – São complexos alcalino-carbonatíticos mesozóicos nos quais os minérios de mais elevados teores se formaram por enriquecimento supergênico de carbonatitos apatíticos ou piroxenitos apatíticos. Exemplos: Catalão-GO, Tapira-MG, Araxá.-MG, Jacupiranga-SP, Anitápolis-SC, Iperó-SP, Patrocínio-MG, Ouvidor- GO.

(ii) Ortomagmáticos – São complexos alcalino-carbonatíticos, proterozóicos, metamorfizados, nos quais ocorreram concentrações residuais. Exemplos: Angico dos Dias-BA e Maecuru-PA.

(iii) Metassedimentares – Ocorrem nas bacias intracratônicas de idade proterozóica. Exemplos; Patos de Minas-MG, Irecê-BA, Lagamar-MG e Itataia- CE.

(iv) Sedimentogênicos – Ocorrem nas bacias marginais mesozoicas. Exemplos: Paulista/Igarassu-PE, Goiana-PE.

(v) Lateríticos – Formados por materiais fosfatados aluminosos resultantes da lateritização de rochas sedimentares e metassedimentares, com teores elevados de fósforo,

porém os minerais apresentam baixa solubilidade para o fósforo contido. Exemplos: Tauira e Pirocáua-MA.

(vi) Orgânicos – Constituídos por excrementos de aves, entretanto, não possuem valor econômico devido às baixas reservas e localização. Exemplo: Ilha Rasa – PE.

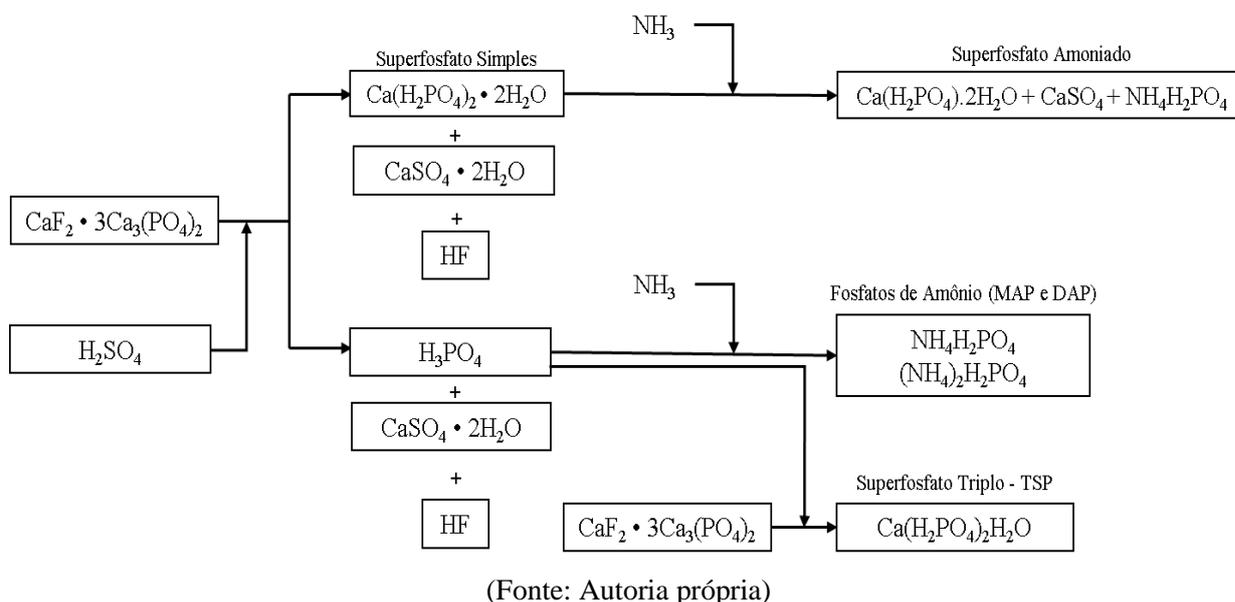
As rochas fosfáticas possuem uso limitado como fertilizante na sua forma natural e são essencialmente constituídas por flúorapatita ( $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ ) misturada com várias proporções de outros elementos de cálcio, flúor, ferro, alumínio e silício. Entretanto, é principal matéria-prima para a produção de ácido fosfórico, superfosfato, fósforo e outros compostos de fósforo.

A lavra de jazidas de fosfato no Brasil é realizada a céu aberto e normalmente o seu desmonte é realizado com retroescavadeiras, não havendo a necessidade do uso de explosivos. O processamento desse minério, habitualmente, compreende as seguintes etapas (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008):

- Britagem;
- Estocagem e homogeneização;
- Moagem;
- Separação magnética;
- Deslamagem ou secagem;
- Concentração por flotação ou espessamento

sendo que a produção de fertilizantes a partir da rocha fosfática pode ser realizada em complexos industriais numa mesma área ou em locais separados. Os minérios de fosfato apresentam alta complexidade devido ao fato do radical  $\text{PO}_4$  combinar-se com mais de trinta elementos para formar os minerais fosfatados, sendo que nestes minerais pode haver um grande número de substituições entre íons similares. Por isso, as características mineralógicas, químicas e texturais determinam a melhor opção para o seu beneficiamento, processo químico e/ou a determinação da sua utilização como Rocha Fosfática de Aplicação Direta (DAPR)

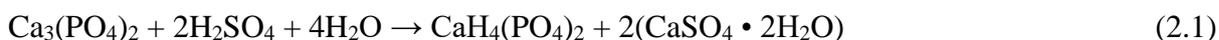
A Figura 5 apresenta o esquema simplificado da produção de fertilizantes utilizando a rota sulfúrica (a mais empregada no Brasil). Pode-se observar que utilizando este método é possível produzir o ácido fosfórico, fosfato monoamônio (MAP), superfosfato triplo (TSP), superfosfato simples (SSP) e superfosfato amoniado.

**Figura 5** – Esquema simplificado da produção de fertilizantes utilizando a rota sulfúrica.

O emprego dos compostos fosfáticos como fertilizantes depende da disponibilidade para as plantas, sendo os produtos classificados como:

- Produtos insolúveis em água: rocha fosfática ou flúorapatita;
- Produtos solúveis em citrato: fosfato dicálcico ( $\text{CaHPO}_4$ );
- Produtos solúveis em água: fosfato monocálcico [ $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ], principal constituinte do superfosfato;

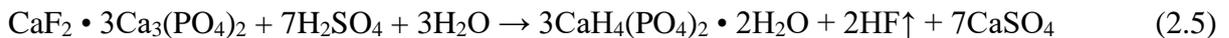
Durante muito tempo a acidulação da rocha fosfática para produzir o superfosfato foi o método mais importante para tornar o fosfato utilizável como fertilizantes. As reações podem ser vistas abaixo nas Equações 2.1 a 2.5:



Em água:

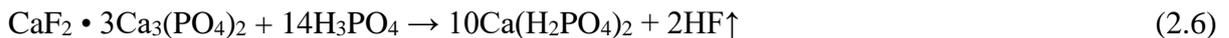


Sendo a expressão da reação principal dada pela Equação 2.5:



sendo  $[\text{3CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  o fosfato de monocálcico. Embora ocorra a reação do ácido fluorídrico, a remoção do flúor é incompleta e o consumo de ácido sulfúrico é excessivo em função da presença de impurezas. Este processo, além de não remover completamente o flúor, também favorece a formação do sulfato de cálcio diluente (SHREVE, 1977).

Para resolver este problema, a rocha fosfática passou a ser lixiviada com ácido fosfórico, produzindo um fertilizante mais concentrado que o superfosfato ordinário, chamado superfosfato triplo. Este contém três vezes mais quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel que o superfosfato regular. Sua formação é dada pela Equação 2.6:



Em 1937 foi desenvolvido um fertilizante concentrado a partir da rocha fosfática, o metafosfato de cálcio  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$ , mediante a reação dada pela Equação 2.7:



O metafosfato de cálcio é visto como um superfosfato triplo desidratado e é muito insolúvel e deve ser hidrolisado para sua utilização.

Com o aumento da demanda por fertilizantes de alto teor de fósforo e dos fosfatos acima mencionados, houve um aumento na fabricação de ácido fosfórico (ou ortofosfórico) dado pela reação apresentada na Equação 2.8:



sendo que a temperatura no digestor deve ser suficientemente baixa para a precipitação do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e não da anidrita.

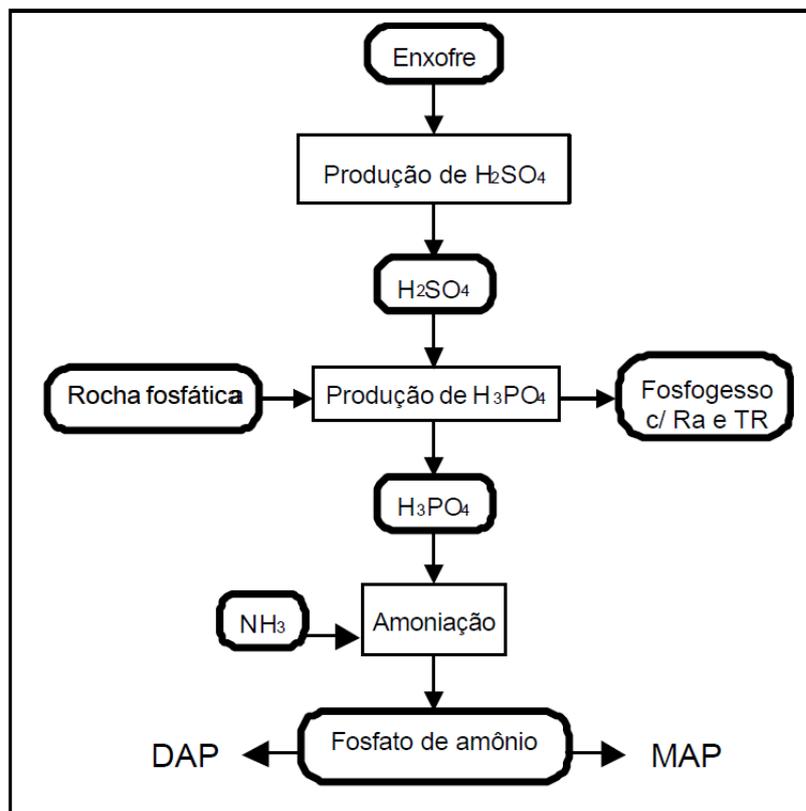
Atualmente, no Brasil, a rota sulfúrica é a única utilizada para o processamento de rochas fosfática para a produção de fertilizantes. A produção de ácido fosfórico a partir de concentrado fosfático seguindo o processo hidrometalúrgico (WPA – Wet Process Phosphoric Acid) consiste nos seguintes estágios (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008):

- (i) Ataque com ácido sulfúrico;
- (ii) Filtração para separação sólido/líquido (principalmente gesso)
- (iii) Concentração por evaporação.

A Figura 6 apresenta o esquema de produção do ácido fosfórico e do fosfato de amônio. De acordo com Lapidou-Loureiro et al (2008), o ataque do concentrado fosfático com ácido sulfúrico ocorre em reator agitado no qual é produzido ácido fosfórico 27 a 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$  e sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso),  $10\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como rejeito. O principal produto dessa reação é o ácido fosfórico. Devido à presença de impurezas ocorrem outras reações secundárias dentro do reator, fazendo com que gases nocivos sejam liberados, é necessária a utilização de um sistema de exaustão e lavagem para controlar a temperatura do reator e evitar que esses gases sejam liberados na atmosfera.

Após o ataque do concentrado fosfático com ácido sulfúrico, dentro do reator forma-se uma suspensão composta por gesso e ácido fosfórico diluído. Essa suspensão passa pela etapa de filtração para separar o ácido do gesso, que passa por um sistema de lavagem. Parte do ácido fosfórico produzido é utilizada como reciclo no reator e o restante segue para a etapa de clarificação e posteriormente, concentração. O gesso é encaminhado para uma bacia de rejeito. Na etapa de clarificação ocorre a decantação dos sólidos não dissolvidos ou que não foram separados na etapa de filtração. O ácido fosfórico clarificado, com teor de 27 a 30% de  $P_2O_5$  é então enviado para a etapa de concentração. Na etapa de concentração o ácido fosfórico é aquecido a  $80^\circ C$  num trocador de calor e em seguida entra num evaporador a vácuo onde o ácido é separado da água contendo resíduos e flúor. Por fim, o ácido fosfórico com concentração de 52% de  $P_2O_5$  e isento de impurezas é enviado para estocagem e em seguida pode ser utilizado para a fabricação de fosfato monoamônio e fosfato diamônio através de amoniação ou, após a reação com a rocha fosfática, para a produção do superfosfato triplo (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008).

**Figura 6** – Esquema Simplificado de produção de ácido fosfórico e fosfato de amônio.

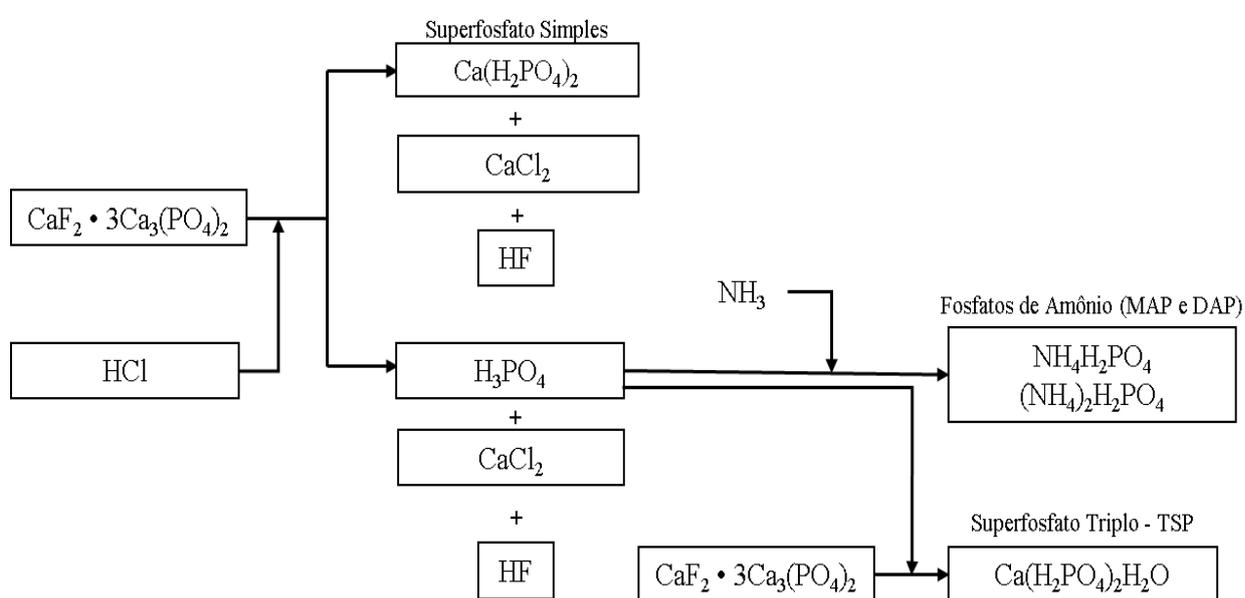


(Fonte: LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008)

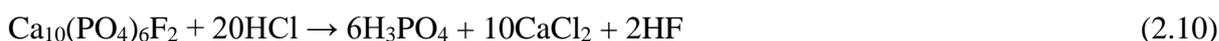
Embora a rota sulfúrica seja bem estabelecida, existem rotas alternativas para a produção de fertilizantes fosfatados e ácido fosfórico. Essas rotas apresentam a vantagem de melhor aproveitamento do minério, redução da geração de rejeitos, recuperação de subprodutos e redução de impactos ambientais (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008).

Embora a rota sulfúrica seja a mais conhecida e empregada no Brasil, a rocha fosfática também pode ser lixiviada utilizando ácido clorídrico para a produção de superfosfato simples ou ainda ácido fosfórico, de acordo com a Figura 7 e as Equações 2.9 e 2.10.

**Figura 7** – Esquema simplificado da produção de fertilizantes utilizando a rota clorídrica.

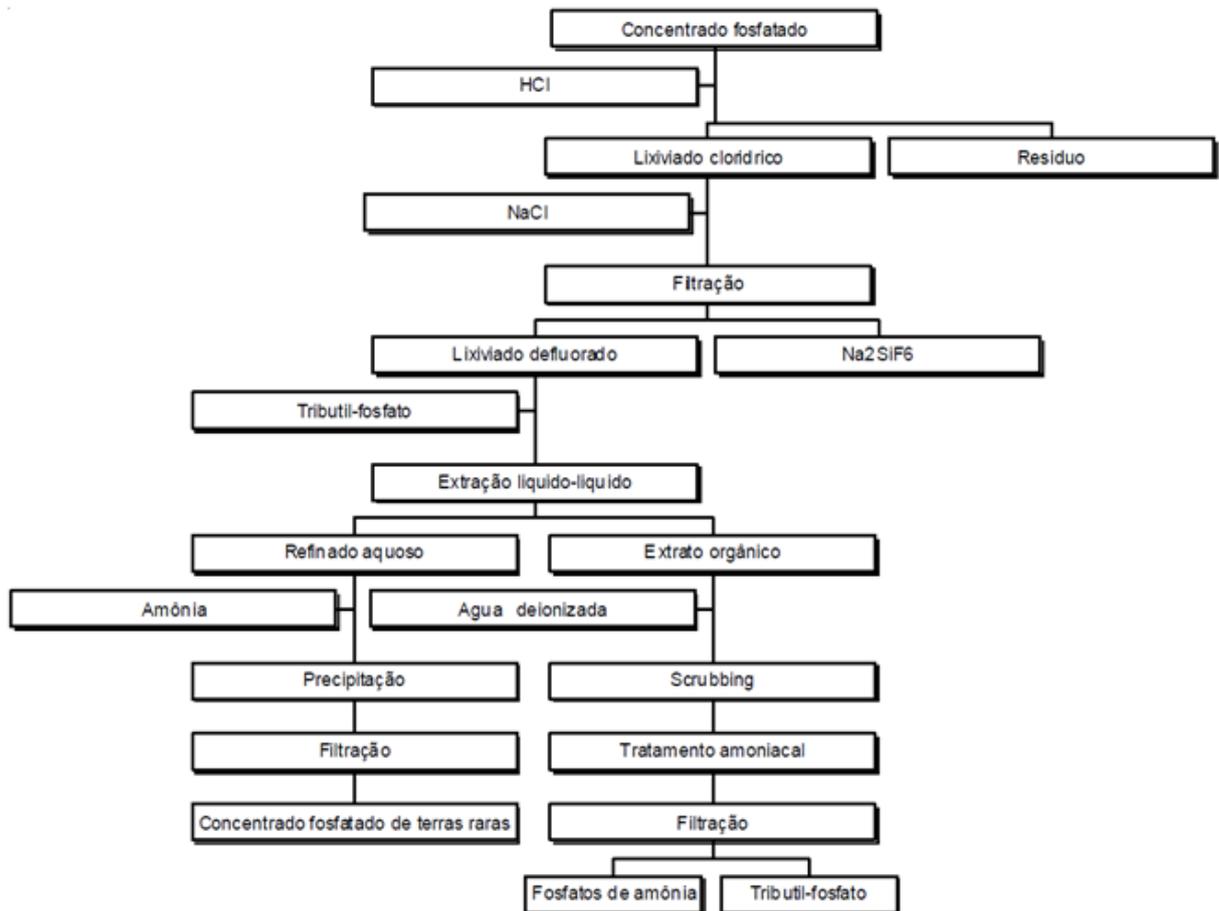


(Fonte: Autoria própria)



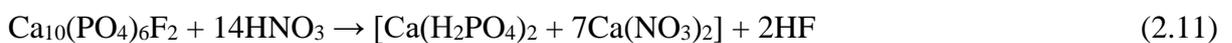
De acordo com Habashi (2013) a lixiviação da rocha fosfática utilizando a rota clorídrica pode ser utilizada não só para produção de fertilizantes como também para a recuperação de terras raras (Figura 8).

**Figura 8** – Rota clorídrica para a produção de ácido fosfórico e a recuperação das terras raras.



(Fonte: LAPIDO-LOUREIRO et al, 2009)

O ácido nítrico também pode ser utilizado para lixiviar a rocha fosfática para a produção de um fertilizante chamado nitrofosfato ou para a produção de ácido fosfórico, como é apresentado pelas equações 2.11 e 2.12, e na Figura 9:

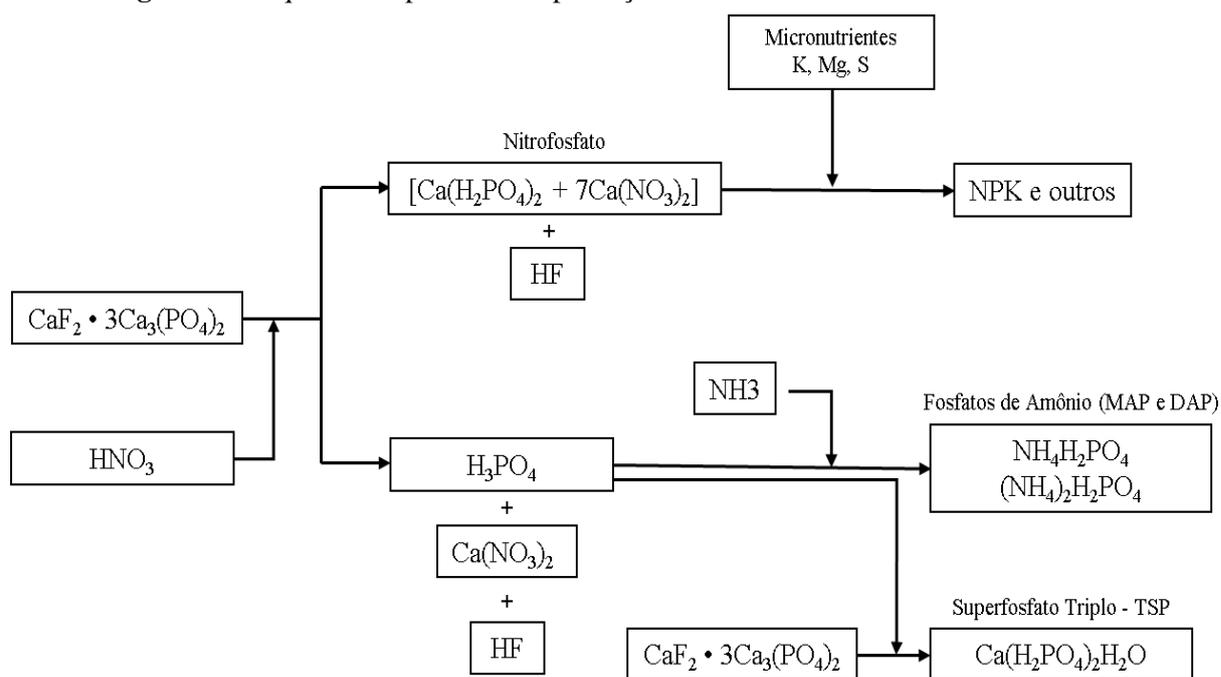


A utilização de ácido nítrico na acidulação da rocha fosfática é um processo muito complexo, executado em várias etapas, e exige baixas temperaturas para a separação de sais.

Estudos realizados por Habashi e Awadalla (1988), mostraram que a utilização de ácido clorídrico e nítrico na lixiviação do minério fosfático seria uma metodologia aplicável à lixiviação em pilhas ou tanque, de minério sem carbonatos, como, por exemplo, o de Angico dos Dias (BA) (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008). As vantagens apresentadas por esses autores para a lixiviação direta com ácido clorídrico e nítrico são:

- Lixiviação direta do concentrado ou do minério moído;
- Controle da radioatividade em rejeitos;
- Possibilidade de recuperação de subprodutos, como elementos terras raras;
- Formação do fosfato monocálcico com elevado grau de pureza.

**Figura 9** – Esquema simplificado da produção de fertilizantes utilizando a rota nítrica.



(Fonte: Autoria própria)

De acordo com Lapidou-Loureiro et al (2008), apesar da apatita ser o principal minério de fósforo utilizado na produção de fertilizantes, trata-se de um mineral insolúvel que deve ser transformado em produtos que possam liberar o fósforo para as plantas. O Quadro 1 apresenta a descrição e especificações dos principais fertilizantes fosfatados:

**Quadro 1-** Descrição e especificação dos principais fertilizantes fosfatados.

Produto	Descrição	Concentr. Comum	Principais Usos
Superfosfato Simples: SSP $\text{Ca}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$	Fertilizante de baixa concentração. Contém dois importantes macronutrientes secundários: Ca e S	20% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 18% CNA+água 16% Solúvel em água	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Superfosfato triplo: TSP $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Produto solúvel em água. Resulta da reação entre o ácido fosfórico e o concentrado fosfático.	46% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 42% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel CNA+água	Empregado para aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Mono-amônio – MAP $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Produto solúvel em água. Resulta da reação entre o ácido fosfórico e amônia. Pode ser obtido em pó e granulado, quando a razão molar é unitária.	10-11% N e 54% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 10-11% N e 52% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel CNA+água 10-11% N e 48% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel em água	Fertilizante de aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Diamônio – DAP $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Solúvel em água. Resulta da reação entre o ácido fosfórico e amônia. Forma-se uma lama com razão molar 1,5 que com uma quantidade adicional de amônia, passa a 2M.	18% N e 46% $\text{P}_2\text{O}_5$ total e Solúvel CNA+água 18% N e 40% $\text{P}_2\text{O}_5$ solúvel em água	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Natural, Parcialmente Acidulado - PAPR	É obtido por ataque da rocha fosfática, com baixa concentração de $\text{P}_2\text{O}_5$ , pelo $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	20% $\text{P}_2\text{O}_5$ total 9% $\text{P}_2\text{O}_5$ e solúvel CNA+água 5% $\text{P}_2\text{O}_5$ Solúvel na água	Fertilizante de aplicação direta no solo
Termofosfato	Obtido pelo processo de desfluorização pelo calor. O fosfato natural, enriquecido com silicato de magnésio, é fundido em forno elétrico à temperatura de 1500°C.	$\text{P}_2\text{O}_5$ 18,2%; CaO 28%; MgO 14,5%; Si 10%; soma de óxidos 42,5%; poder de neutralização 67%. Solubilidade praticamente total.	Aplicação semelhante ao adubo básico: na superfície, no sulco ou na cova, misturado com adubo formulado ou não

(Fonte: LAPIDO-LOUREIRO et al, 2008)

## 2.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS APATITAS

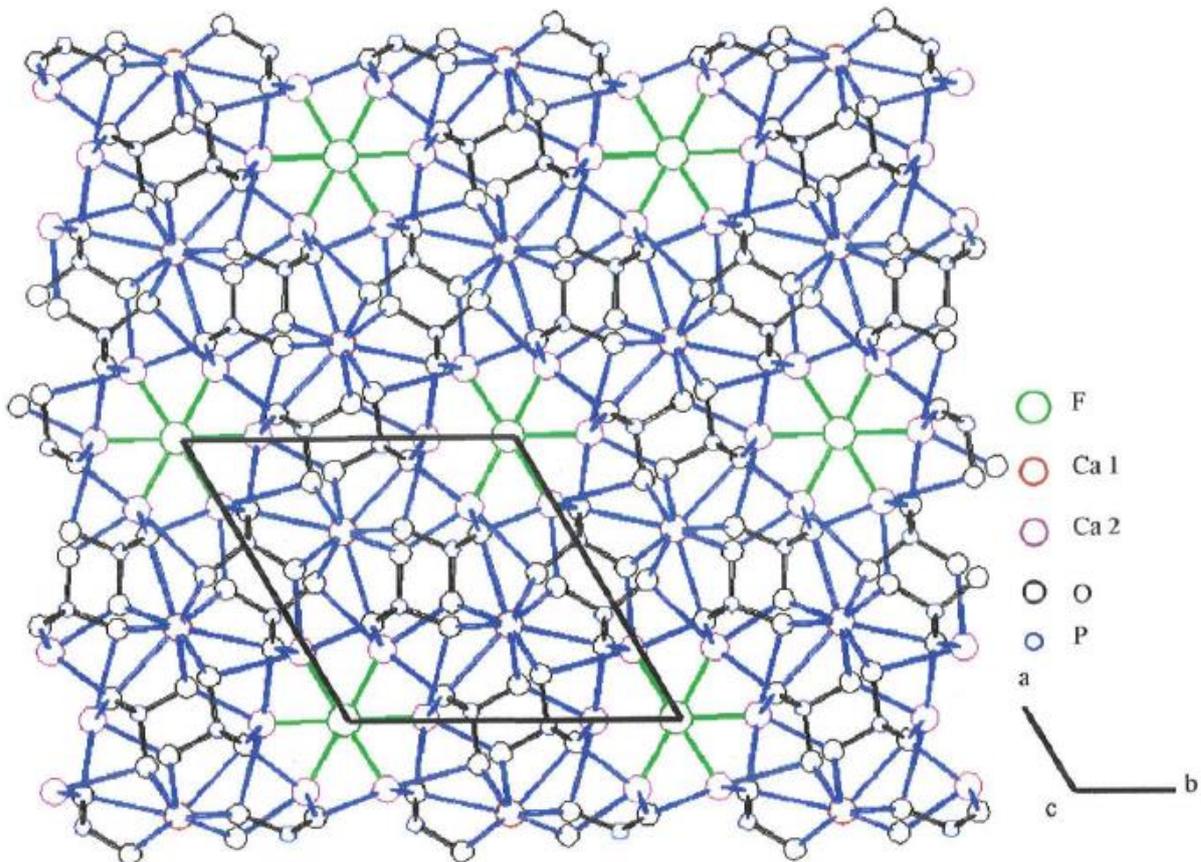
De acordo com Silva e Giuliette (2010), os concentrados fosfáticos resultantes do processo de beneficiamento mineral de fosfatos são conhecidos no setor de fertilizantes como rochas fosfáticas e são constituídos principalmente por minerais que contêm fósforo – flúorapatita, hidroxiapatita e carbonato apatita, e em menor quantidade por minerais portadores de ferro, alumínio, sílica, magnésio, lantanídeos, entre outros.

Como já mencionado anteriormente, apesar da existência de muitos minerais portadores de fósforo, apenas o da série da apatita constituem minerais-minério. Apatita é um nome genérico dado a um grupo de minerais e seus análogos sintéticos que representam a maior parte dos compostos iônicos e a forma cristalina mais comum do fosfato de cálcio. Sendo a apatita (fluorapatita) o mineral de fosfato mais abundante, as rochas fosfáticas representam uma importante fonte de fósforo inorgânico (PTACEK, 2016).

A apatita ocorre em uma grande variedade de rochas ígneas e sedimentares e deposita-se como cristais isolados em grãos. Os minerais do grupo da apatita são classificados como fosfato anidro monoclinico hexagonal ou pseudo-hexagonal contendo hidroxila ou halogênios em sua fórmula (PTACEK, 2016).

A massa específica da apatita pode variar de 3,1 a 3,3 g/cm<sup>3</sup>, possui clivagem basal imperfeita, fratura conchoidal irregular e dureza igual a 5 na escala Mohs. Sua cor pode variar em tons de verde a verde acinzentado, também branco, marrom, amarelo, azulado ou avermelhado, transparente para translúcido e alguns espécimes podem ser multicoloridos. O hábito de cristais de apatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl,OH)) é geralmente prismático, dipiramidal ou tabular, e também compacto maciço ou granular (PTACEK, 2016).

A Figura 10 apresenta a estrutura da apatita segundo Montel (1968, apud SANTOS, 2001). Ele apresenta uma malha elementar que corresponde a um prisma reto de base losangular, com quatro íons Ca1, seis íons Ca2, seis íons P, dois íons F e 24 átomos de O. Ainda de acordo com Montel, a apatita apresenta-se como sólido lacunar atravessados por canais com diâmetro variando em função das substituições nos seus sítios iônicos.

**Figura 10** – Estrutura da Apatita.

(Fonte: Adaptado de MONTEL, 1968 apud SANTOS, 2001)

O sítio aniônico monovalente  $F^-$  pode ser ocupado, principalmente por  $OH^-$ ,  $Cl^-$  ou  $CO_3^{2-}$ . O sítio catiônico pode incluir, além do  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $U^{6+}$ ,  $K^+$ ,  $ETR^{2+}$ ,  $ETR^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , entre outros. O  $Al^{3+}$  pode substituir tanto o  $Ca^{2+}$  como o  $P^{5+}$  (SANTOS, 2001). De acordo com Santos (2001), a substituição mais importante relativa à apatita de complexos carbonatíticos refere-se à carbonatação na posição do ânion fosfato e às substituições do cálcio por estrôncio e elementos terras raras.

A natureza da apatita em depósitos minerais depende diretamente do grau de alteração intempérica da rocha, isso significa que quanto mais alterada a rocha, maior a presença de dissolução parcial, recobrimento, impregnação superficial dos grãos de apatita e maior a presença de fosfatos secundários. É importante salientar também que a alteração intempérica tem um papel crucial na formação de jazidas, uma vez que enriquece o material em  $P_2O_5$  e pode proporcionar substituições que podem acarretar na recuperação de um co-produto ou sub-produto no tratamento de rochas fosfáticas de depósitos carbonatíticos (SANTOS, 2001).

### 2.3 COMPLEXO METACARBONATÍTICO DE ANGICO DOS DIAS

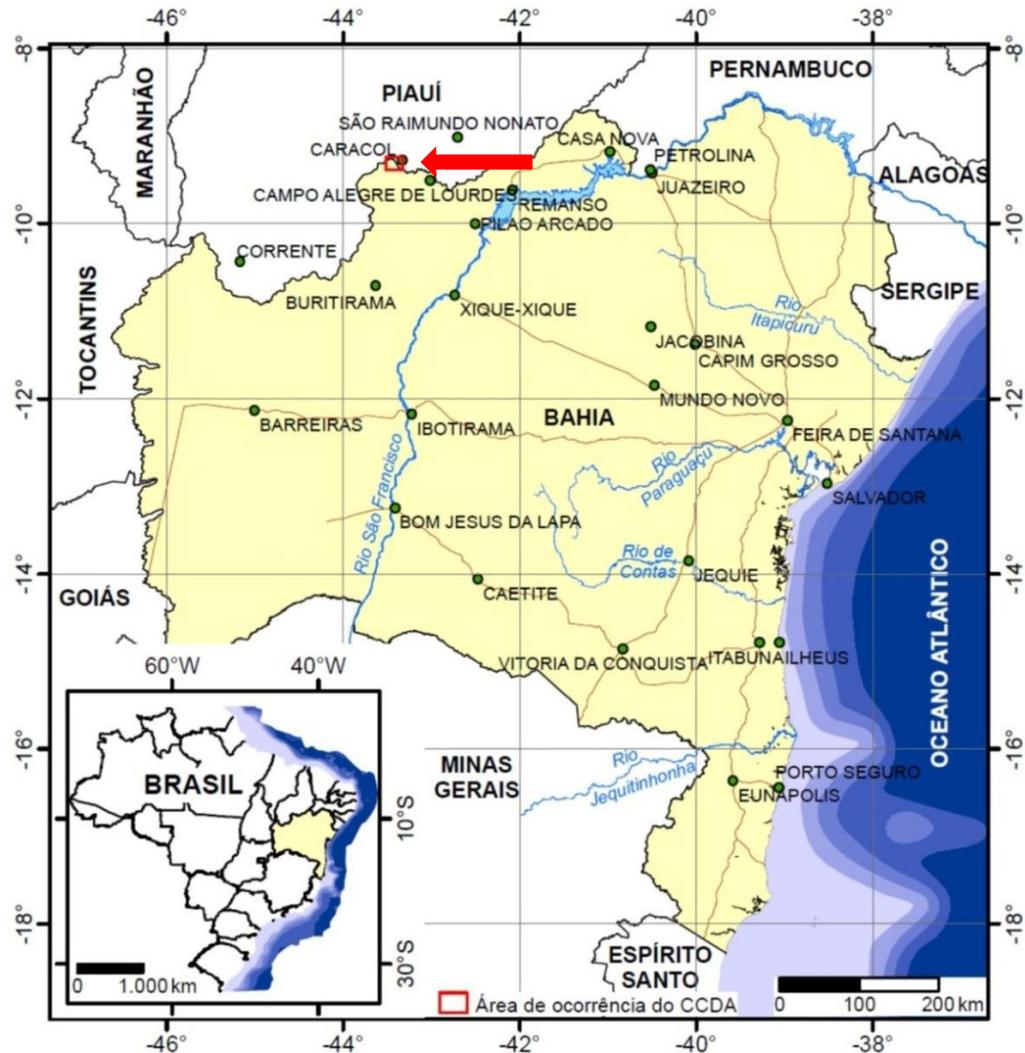
Complexos alcalino-carbonatíticos são de interesse científico em todo o mundo. Eles são formados por magmas raros, tratando-se então de rochas ígneas, intrusivas ou extusivas, e contém jazidas importantes de minérios como o fosfato, nióbio, elementos terras raras, barita, anatásio, magnetita, vermiculita, cobre, urânio, bauxita, fluorita, entre outros (LUCIANO, 2016).

De acordo com Luciano (2016), complexos carbonatíticos podem ser descritos a partir do magma silicático, carbonatítico e fosfático-oxidado, sendo a relação entre esses magmas muito complexa por envolver processos petrogenéticos diversos como cristalização fracionada, imiscibilidade de líquidos, desgaseificação e metassomatismo.

Rochas metacarbonatíticas podem ser separadas em dois grupos: corpos de geometria circular ou oval, são classificados do Tipo Central e corpos com geometria longitudinal, alongada, encaixados em falhas ou subconcordantes a essas falhas são classificados como Tipo Linear (KRAVCHENKO et al., 1988 apud LUCIANO, 2016).

O Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias está localizado entre o município de Campo Alegre de Lourdes (BA) e o município de Caracol (PI), no contexto da região do Médio São Francisco, distando aproximadamente 800 km da capital baiana e faz parte do polígono da seca (Figura 11). Os metacarbonatitos constituem dois conjuntos de corpos com os direitos minerários pertencentes à Mineração Galvani e à Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), sendo suas reais dimensões ainda desconhecidas devido à dificuldade de interpretar e correlacionar eventos geológico ocorridos no local (LUCIANO, 2016). Pesquisas foram realizadas no local e a caracterização do jazimento de fosfato residual mostrou que este possui espessura máxima de 25m, com teor médio de 15,4% de  $P_2O_5$  e reserva medida de aproximadamente 12,5 milhões de toneladas (LAPIDO-LOUREIRO, 1994).

**Figura 11** – Mapa de situação com a localização da área de ocorrência do Complexo Metacarbonatito de Angico dos Dias, entre Campo Alegre de Lourdes-BA e Caracol\_PI.



(Fonte: LUCIANO, 2016)

### 2.3.1 Contexto Geológico Regional

Inserido na parte setentrional do Bloco Gavião, no limite do Cráton São Francisco, o Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias foi o primeiro complexo desse tipo encontrado neste Cráton, sendo a única associação carbonatítica de idade pré-cambriana no Brasil (LUCIANO, 2016 e LAPIDO-LOUREIRO, 1994). Além disso, possui a particularidade de ser o único carbonatito linear no país, diferindo-se dos demais que são do tipo central ou filoniano (LAPIDO-LOUREIRO, 1994).

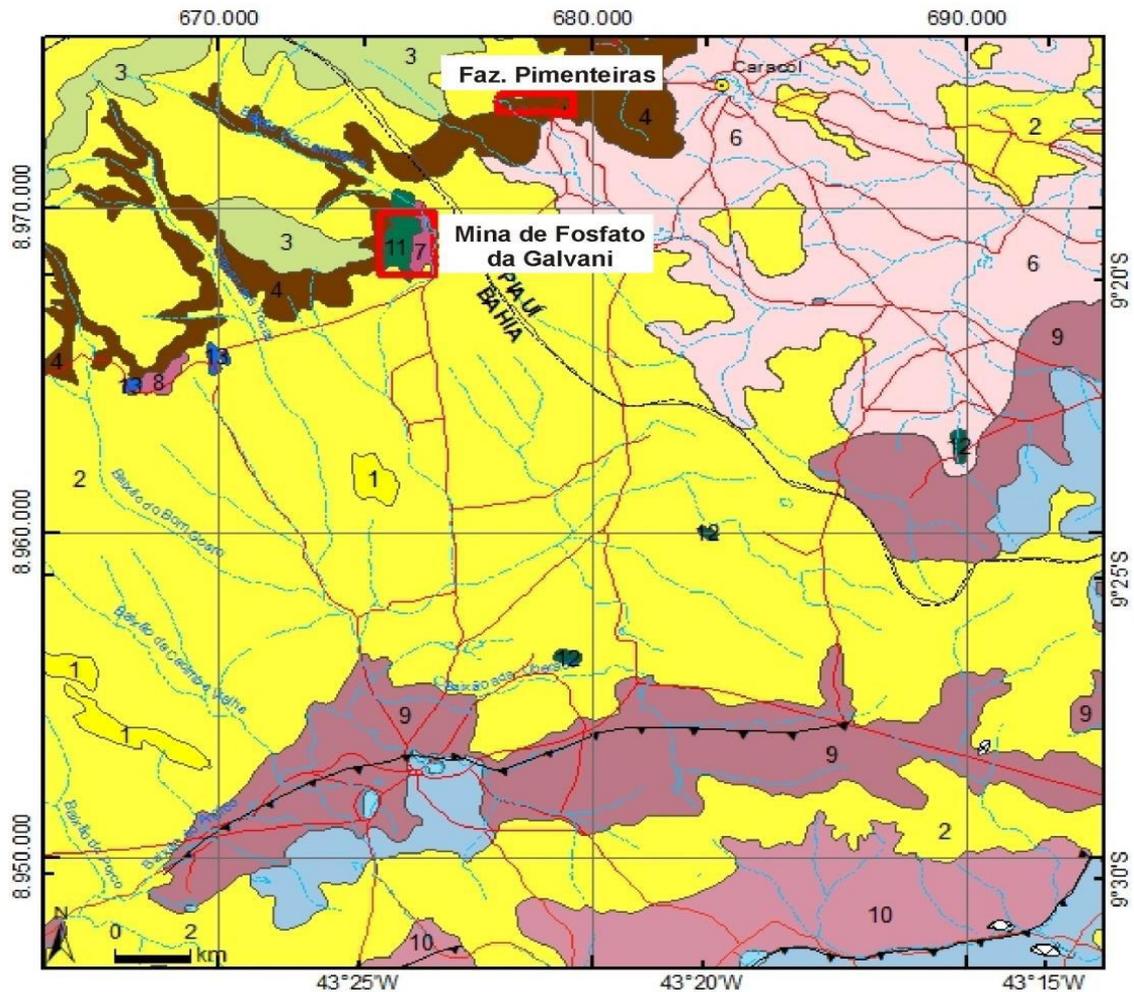
A posição das rochas do Complexo reflete um arcabouço tectônico neoproterozóico, sendo expresso por dobramentos, cavalgamentos e transcorrências, o que afeta gnaisse e

migmatitos do embasamento, rochas supracrustais, suíte granítica e complexos toleíticos e carbonatitos (LEITE, apud LUCIANO 2017). Santos (2001) afirma que esse conjunto de informações indica períodos de distensão crustal, necessário e suficiente para a ascensão de material magmático de partes profundas da litosfera. Santos (2001) ainda afirma que esse Complexo é formado por carbonatitos, sienitos, albitos e litotipos secundários de piroxenito, alcalidiorito e lamprófiro, sendo as mineralizações de apatita responsáveis pela formação dos jazimentos fosfáticos primário, representado pela apatita sovito, e secundário, mais enriquecido em apatita e formado por processo de alteração supergênica. A Figura 12 apresenta o contexto geológico regional do Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias.

Luciano (2017) afirma que o contexto geotectônico que se associa à origem das rochas carbonatíticas está relacionado a um ambiente anorogênico em crosta continental, vinculados à zonas de grandes rebaixamentos, onde os carbonatitos situam-se preferencialmente nas zonas de inflexão das placas continentais, nas bordas de megafaturamentos, e ainda afirma que assim como a grande maioria dos carbonatitos, apresenta geologia extremamente complexa e esse tipo de província, alcalina apresentando carbonatitos, é extremamente rara e restrita.

De acordo com Santos (2001) podem ser identificados três eventos anorogênicos nesta área, sendo o primeiro evento indicado pelos dados das assinaturas geoquímicas dos corpos ígneos plutônicos que mostram colocação e cristalização de magmas toleíticos e alcalinos em ambiente continental paleoproterozoico, a partir de mecanismos de rifteamento ou domeamento crustal, gerados por plumas mantélicas (LEITE et al., 1993); o segundo evento distensivo registrado pela presença de sedimentação espinhaço cuja fase rifte foi iniciada após o evento anorogênico transamazônico e o terceiro evento corresponde à instalação da sinéclise do Parnaíba, que ocorreu durante o Fanerozoico.

**Figura 12** – Mapa esquemático mostrando o contexto geológico regional do Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias-BA, entre Campo Alegre de Lourdes-BA e Caracol-PI.



#### Legenda

- Localidades
- Vias de Acesso
- Drenagem
- ▲ Zona de Cisalhamento Contraccional
- ▣ Veios de quartzo
- ▭ Área de ocorrência dos corpos de carbonatito.

#### Fomações Superficiais Cenozoicas - Plioceno-Pleistoceno (0,01 - 5Ma)

- 1 Areias eólicas.
- 2 Formações detriticas elúvio-coluviais.

#### Bacia do Parnaíba - Paleodevoniano-Neossiluriano (325 - 450Ma)

- 3 Grupo Canindé - Formação Pimenteiras: Folhelhos e siltitos.
- 4 Grupo Serra Grande - Formação Ipú: Arenitos conglomeráticos.

#### Unidade Serra da Boa Esperança - Paleo a Mesoproterozoico (1.000 - 2.500Ma)

- 5 Xisto associado a quartzito.

#### Complexo Gnáissico-Migmatítico - Arqueano (>2.500Ma)

- 6 Ortognaisses a duas micas, de composição granítica, milonitizados.
- 7 Leucognaisses graníticos, milonitizados.

#### Rochas plutônicas atribuídas ao Paleo-Mesoproterozoico (1.000 - 2.500Ma)

Suíte Alcalina Serra do Meio - Granitos alcalinos do tipo A (anorogênicos):

- 8 Fácies metaluminosa.
- 9 Fácies metaluminosa/peralcalina.
- 10 Fácies peralcalina.

#### Complexo Carbonatítico Angico dos Dias (2.000Ma)

- 11 Associação: carbonatito, sienitos, alcalidioritos e lamprófiros.

#### Complexo Máfico do Peixe

- 12 Associação: carbonatito, piroxênitos, metagabros, magnetitos e metagabronoritos.

#### Corpos Máfico-Ultramáficos Diversos

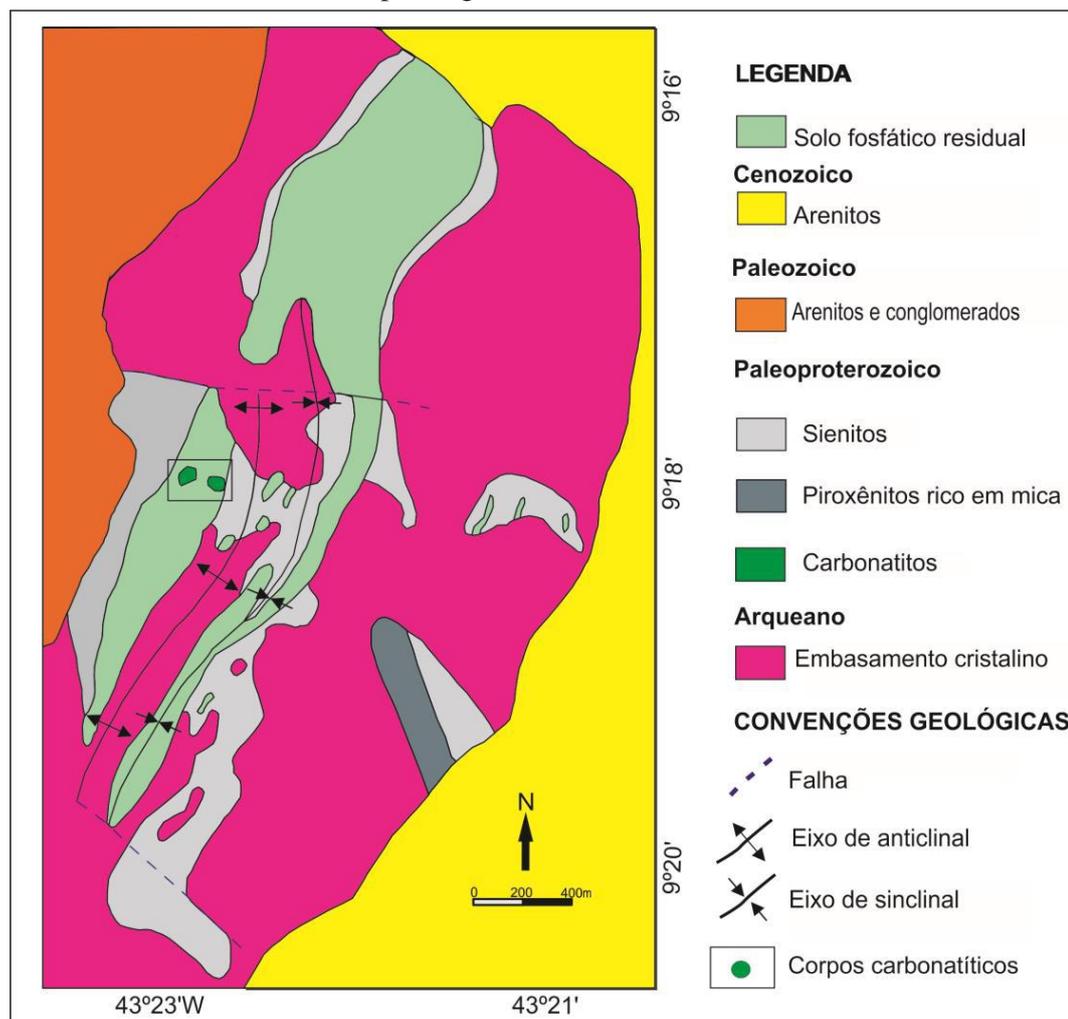
- 13 Metapiroxenitos, metagabros e clorita-actinolita xistos.

(Fonte: Adaptado de Leite (1997) e Souza et al. (2013) apud LUCIANO, 2016)

### 2.3.2 Contexto Geológico Local e Litologia

O Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias é definido como único de seu gênero no Brasil, constituindo rochas intrusivas carbonatíticas em estreitas faixas alongadas e controladas por falhas profundas, tendo uma composição de rochas relativamente simples e formadas em um estágio pertencentes a uma só fácies de temperatura, sendo esses minerais formados por calcita, dolomita, apatita, biotita e magnetita e pseudomorfos de olivina serpentinizada (LUCIANO, 2017). A Figura 13 apresenta o mapa geológico do corpo de metacarbonatito de Angico dos Dias, BA.

**Figura 13** – Mapa geológico da área do corpo de metacarbonatito de Angico dos Dias-BA, entre Campo Alegre de Lourdes-BA e Caracol-PI.



(Fonte: Adaptado de ANTONINI et al., 2003; LAPIN et al, 1999 e SILVA et al, 1988 apud LUCIANO, 2016)

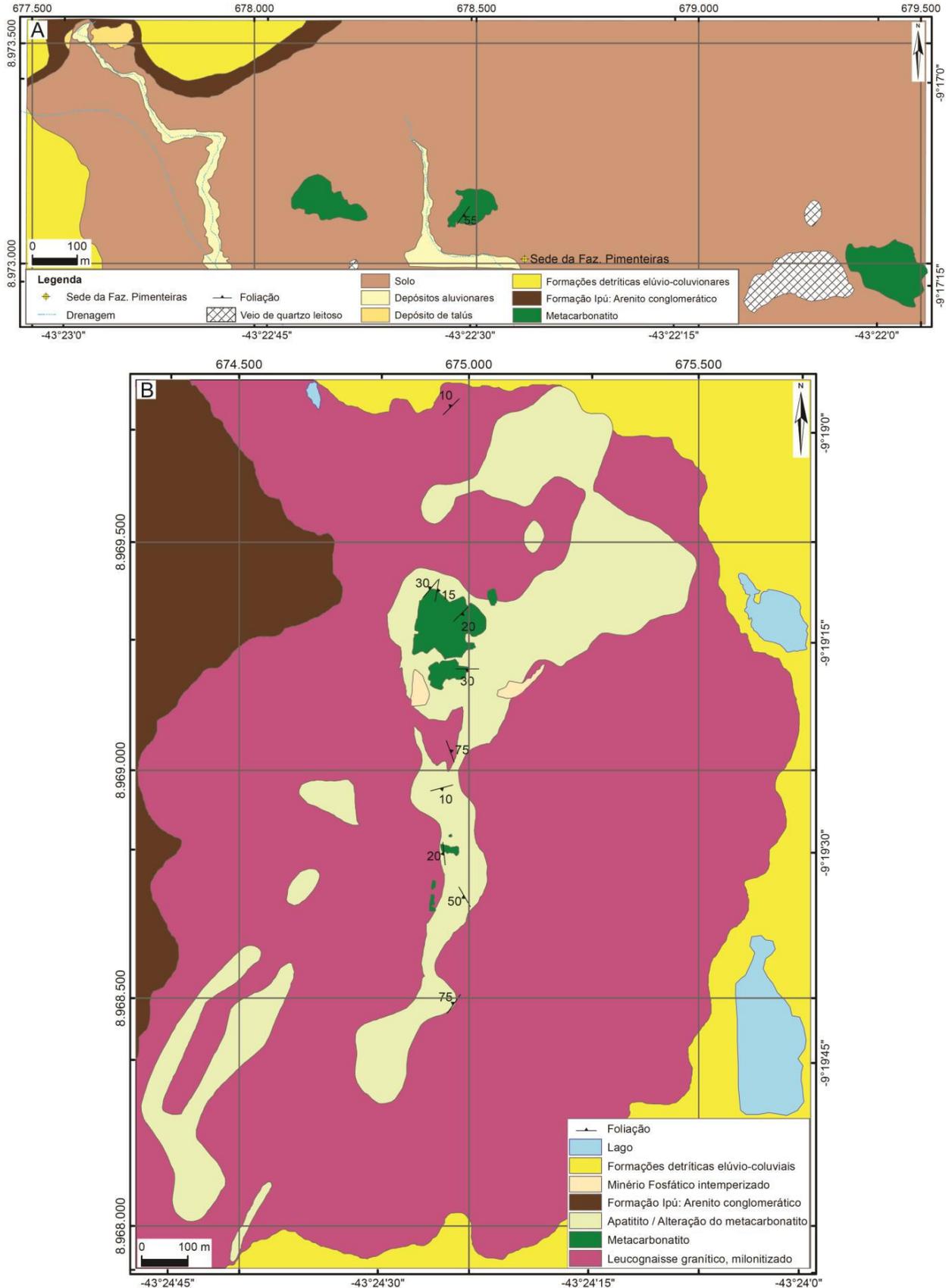
Um estudo mais detalhado realizado por Santos (2001) levou-o a determinar variações texturais e mineralógicas no carbonatito, sendo que o carbonatito são é constituído por calcita/dolomita, apatita ovóide verde clara, biotita/flogopita, magnetita/hematita/ilmenita e pseudomorfos de olivina serpentinizada, tendo como acessórios mais comuns a tremolina, monazita, baddeleyíta, zircão e sulfetos. Já o carbonatito alterado rico em apatita (denominado de apatitito) seria constituído por apatita ovóide, baddeleyíta, zircão, monazita, magnetita e ilmenita, como minerais residuais e, como minerais supergênicos, vermiculita, argilominerais do grupo da caulinita, óxi-hidróxidos de ferro, gorceirita, goyazita e apatita neoformada.

De acordo com Luciano (2017), o Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias é composto por uma associação de rochas paleoproterozóicas composta predominantemente por metacarbonatitos (olivina-apatita metassovito, biotita-apatita metassovito e magnetita-olivina-apatita metassovito), metassienitos (com variações entre meta-albititos, álcali feldspato metassienitos e quartzo metassienitos), e, secundariamente, podem ocorrer metapiroxenitos, metadioritos, tremolitos e metalamprófiros, sendo que esse conjunto é deformado e metamorfizado regionalmente.

As rochas do conjunto magmático apresentam transformações metassomáticas de fenitização e, mais abrangente, o processo de silicificação. Além disso, o manto intempérico, que em associação com as rochas carbonáticas resultam no minério de fosfato residual denominado de apatitito (LUCIANO, 2017).

Os metacarbonatitos constituem dois conjuntos de corpos com os direitos minerários pertencentes à Mineração Galvani e à Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), sendo suas reais dimensões ainda desconhecidas devido à dificuldade de interpretar e correlacionar eventos geológico ocorridos no local (LUCIANO, 2016). A Figura 14a apresenta o corpo secundário, de expressão exposta mais restrita localizado a norte da lavra próximo à Fazenda Pimenteiras e a Figura 14b apresenta o corpo principal localizado na mina de fosfato da Mineração Galvani.

**Figura 14** – Mapa geológico com a localização do metacarbonatito da região de Fazenda Pimenteiras (a) e mapa geológico da mina de fosfato da Galvani (b).



(Fonte: LUCIANO, 2016, Mod. de Galvani, 2013)

As rochas são classificadas como apatita sovito e/ou calciocarbonatito constituídas necessariamente pela presença de calcita e apatita, além de dolomita, olivina, flogopita, biotita, magnetita e serpentina, sendo que as concentrações de apatita formam os dois tipos de jazimentos fosfáticos já mencionados (LUCIANO, 2017).

Os depósitos primários são representados por apatita-sovitos e originados por processos magmáticos de cristalização fracionada, por segregação gravitacional, que permitiu a geração de variados litotipos de carbonatitos de rochas ultrabásicas. Algumas rochas metacarbonatíticas apresentam-se enriquecidas em minerais ferro-magnesianos e magnetita, podendo atingir porcentagens acima de 10% de magnetita. Já os depósitos secundários e/ou residuais formaram-se por processos supergênicos que geraram manto de intemperismo sobre o carbonatito e deu origem a um importante depósito de fosfato residual (apatitito). É possível individualizar cinco fácies petrográficas principais com contatos graduais entre si: metacarbonatito; olivina-apatita metacarbonatito; apatita-flogopita-olivina metacarbonatito; olivina-apatita-biotita/flogopita metacarbonatito; metacarbonatito silicificado (LUCIANO, 2017). A Tabela 3 apresenta a análise de elementos terras raras do carbonatito de Angico dos Dias (BA) em duas amostras coletadas por Silva (1988).

**Tabela 3** - Resultados analíticos para elementos terras raras em duas amostras de carbonatito de Angico dos Dias (BA) (mg/kg).

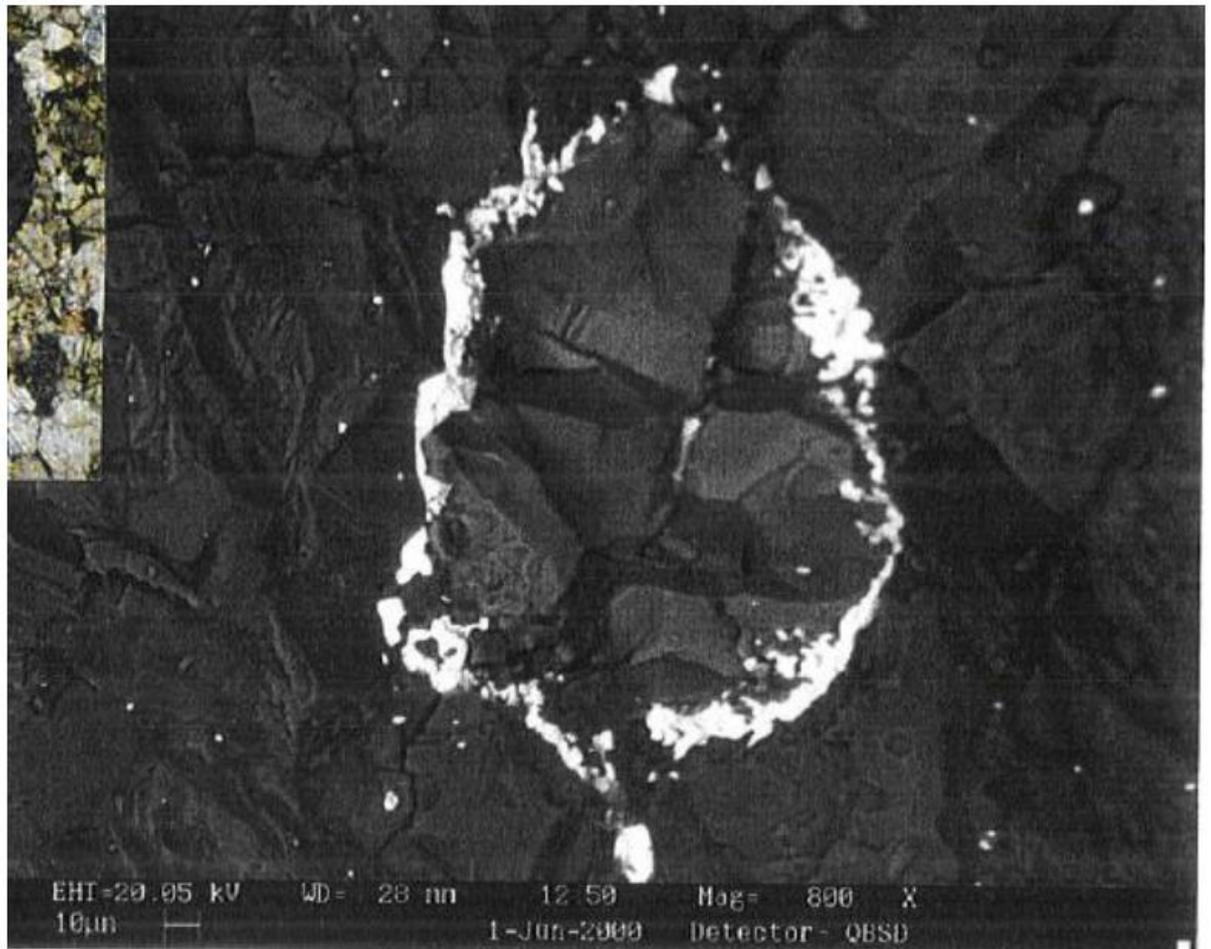
Elemento/Amostra	521	522
La	521,30	521,10
Ce	1134,00	1134,00
Nd	659,40	654,90
Sm	114,90	115,70
Eu	27,60	27,20
Gd	60,90	63,30
Dy	18,60	20,30
Ho	2,70	3,09
Er	4,10	5,60
Yb	1,30	1,70
Lu	0,16	0,19

(Fonte: Adaptado de SILVA et al, 1988)

Silva (1988) constatou que um mineral acessório comum, sempre presente, é a monazita. Esta foi identificada através de microscopia ótica de varredura, sendo sua principal ocorrência

em bordas e fraturas da apatita e como diminutos cristais pulverizados no carbonato, sugerindo sua neoformação por blastese sin e pós-tectônica. De acordo com Santos (2001), a monazita ocorre como inclusões muito pequenas nos grãos de apatita ou ao redor desses grãos, formando quase que um recobrimento dos mesmos (Figura 15).

**Figura 15** - Imagens ao microscópio eletrônico de varredura da apatita ovóide rodeada por monazita e calcita na matriz do carbonatito.



(Fonte: SANTOS, 2001)

Silva (1988) ainda constatou que a composição do carbonatito em termos de elementos terras raras não difere dos demais carbonatitos, sendo que as concentrações de elementos terras raras não são extremadas e o elevado fracionamento das desses elementos é característico de carbonatitos em geral. A Tabela 4 apresenta a composição mineralógica do carbonatito de Angico dos Dias (BA).

Os carbonatitos de Angico dos Dias têm teores de elementos terras raras próximos a 2706 mg/kg. De acordo com Dutra e Formoso (1991, apud DUTRA e FORMOSO, 1995) a apatita

de Angico dos Dias apresenta um teor total de elementos terras raras de 7483 mg/kg, sendo 7217 mg/kg referentes a elementos terras raras leves.

**Tabela 4** - Composição mineralógica aproximada do carbonatito de Angico dos Dias (%).

Amostra	56	58	107	62	522	136	521	106
Calcita	64,0	55,0	45,0	60,0	61,0	55,0	52,0	49,0
Flúor-apatita	25,5	22,5	32,5	19,5	20,5	18,5	24,5	16,5
Monazita	0,4	0,3	0,5	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2
Badeleita	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
Ilmenita	0,2	1,0	0,9	0,4	0,2	0,4	0,6	0,4
Magnetita	2,7	9,2	8,2	3,9	4,0	3,7	4,2	2,4
Olivina	7,2	12,0	11,2	16,0	6,0	12,0	8,5	-
Biotita	-	-	1,5	-	8,0	10,0	9,5	31,4

(Fonte: Adaptado de SILVA et al, 1988)

Estudos de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura realizados por Santos (2001) possibilitaram que ele identificasse os tipos de apatitas segundo suas morfologias e associações mineralógicas, o que resultou na identificação de três tipos maiores de apatitas, além de fosfatos secundários não apatíticos. Santos (2001) dividiu as apatitas em: apatita magmática primária, apatita possivelmente hidrotermal e apatita supérgena. A análise da razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , que aumenta da apatita primária na direção da apatita supérgena e é acompanhada por uma diminuição dos óxidos de terras raras e dos cátions substituintes do Ca nesta mesma direção, mostrou que a apatita supérgena é mais “pura” no sítio catiônico, sendo a apatita primária a que sofre maior alteração.

De acordo com Luciano (2016) o apatitito resultou de processos de enriquecimento supergênico residual, sendo que a sua formação se deve à estabilidade da apatita aos processos intempéricos. O apatitito é mais rico em  $\text{P}_2\text{O}_5$  que a rocha sã apresentando teores médios de 23% no manto de intemperismo mineralizado.

## 2.4 GALVANI FERTILIZANTES

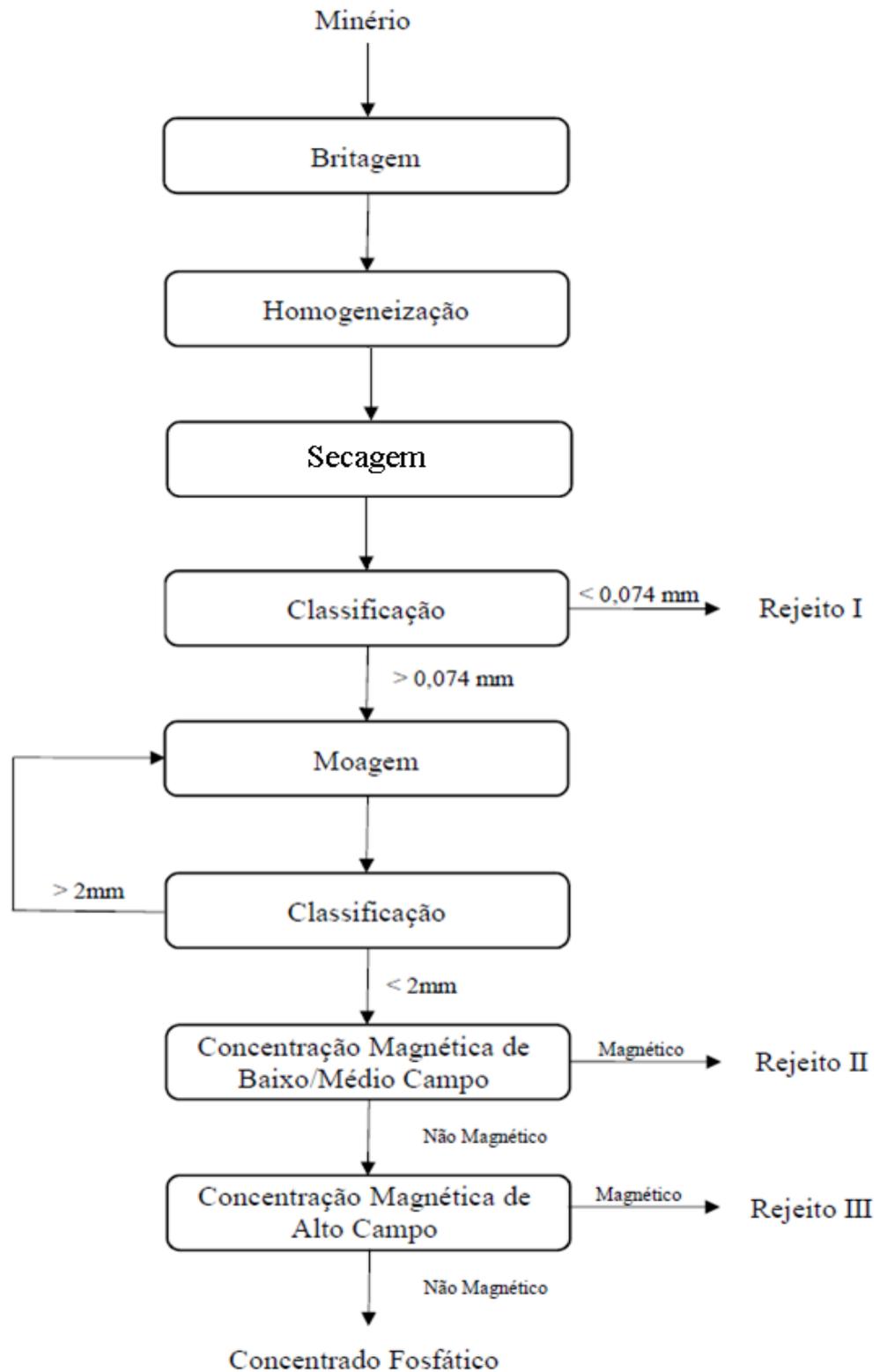
Em atividade desde 2005, a Unidade de Mineração de Angico dos Dias, tornou a Galvani o maior empreendimento industrial da região do semi-árido baiano, viabilizando a exploração de fosfato através do desenvolvimento de um processo de concentração de rocha fosfática a seco, superando a escassez de água e infra-estrutura (LUCIANO, 2016). Isso proporcionou à empresa estar próxima ao mercado consumidor em expansão, fornecendo fertilizantes para a agroindústria (ZARUR, 2006).

A mina da Unidade de Mineração de Angico dos Dias, no povoado homônimo, pertencente ao município de Campo Alegre de Lourdes, está localizado ao norte da Bahia, próximo à divisa do Piauí, a aproximadamente 800 km da capital baiana e faz parte do polígono da seca, região que limita a implantação de indústrias devido a condições climáticas.

O conjunto principal de metacarbonatito encontra-se na lavra a céu aberto da Galvani e apresenta-se sob forma alongada e separado em pequenos corpos. Esses corpos constituem carbonatitos orientados linearmente e apresentam-se em tamanhos distintos expondo-se ao longo de 514 m de comprimento (LUCIANO, 2017).

O processo de cominuição e concentração magnética pode ser entendido de forma simplificada com a seguinte sequência apresentada na Figura 16. O minério passa pela britagem para reduzir a granulometria, logo em seguida, passa pela homogeneização para que mantenha suas características uniformes, secagem e enfim passa por uma peneira para retirada de partículas finas. Após a classificação, onde são removidas partículas finas, o minério passa pela moagem e novamente por outra classificação com peneiras. Na saída do moinho, há uma peneira que corta o minério em 2mm. Em seguida o material abaixo de 2 mm segue para a desmagnetização (concentração magnética) de baixo/médio e alto campo. Na etapa de desmagnetização, o minério é submetido a campos magnéticos de baixa, média e alta intensidade. Entretanto, a fração magnética é considerada o rejeito e a fração não magnética, é o concentrado fosfatado utilizado para a produção de fertilizantes.

Em 2015, a empresa desenvolveu uma pesquisa com o objetivo de aumentar o aproveitamento do fosfato extraído reduzindo a perda na fração de menor granulometria. Foi feita uma mudança no perfil da tela das peneiras e das grelhas do moinho, aumentando a recuperação mássica em 4,2% e a produtividade em 9% e reduzindo o consumo e energia em 12% (CONEXÃO MINERAL, 2017).

**Figura 16** - Fluxograma da concentração de fosfato da Galvani.

(Fonte: Adaptado de ZARUR, 2006)

## 2.5 LIXIVIAÇÃO E EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Lixiviação é a designação do processo de extrair um constituinte solúvel de um sólido através da ação de um solvente. Nesse aspecto existem dois resultados que podem ser alcançados (HABASHI, 1999):

- A abertura de um minério, concentrado ou produtos metalúrgicos para solubilizar metais de valor;
- Lixiviar constituintes de fácil solubilização (normalmente ganga) de um minério ou concentrado para ter maior concentração do metal de interesse.

De acordo com Gupta (2003), o processo de lixiviação é um dos exemplos importantes de reações heterogêneas que envolvem fases sólidas, líquidas e, às vezes, gasosas. A lixiviação pode ocorrer através de uma variedade de processos que podem ser agrupados em processos físicos, químicos, eletroquímicos, redução e eletrolíticos, cada um com certas características bem definidas. A solubilização para obter maior concentração do metal de interesse é chamado de beneficiamento hidrometalúrgico (GUPTA, 2003; HABASHI, 1999).

A escolha do agente lixiviante depende da facilidade e rapidez desse agente lixiviante em solubilizar o material a ser lixiviado, do seu custo, da complexidade para o seu armazenamento, da seletividade para solubilizar apenas o material que deve ser lixiviado e da capacidade de regeneração desse agente após a lixiviação. A Tabela 5 apresenta os agentes lixiviantes mais comuns (HABASHI, 1999).

**Tabela 5** - Agentes lixiviantes mais comuns.

Categoria	Reagente
Água	H <sub>2</sub> O
Ácidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , Água Régia, H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
Bases	NaOH, NH <sub>4</sub> OH
Soluções Salinas (Aq.)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaCN, Na <sub>2</sub> S, NaCl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cloro e Hipoclorito (Aq.)	Cl <sub>2(aq)</sub> , HClO, NaClO

(Fonte: Adaptado de HABASHI, 1999)

O método utilizado para a lixiviação de um minério depende do teor do minério e da facilidade que o agente lixiviante tem em solubilizar o mineral de interesse. Os métodos mais comuns de lixiviação são (GUPTA, 2003):

- Lixiviação no local ou *in situ* (*Leaching in place/situ or solution mining*);
- Lixiviação em pilha ou em depósito (*Heap/Dump leaching*)
- Lixiviação por percolação ou em cuba (*Percolation or vat leaching*)
- Lixiviação agitada, em polpa ou em tanque (*Agitation or pulp leaching*)
- Digestão (*Baking process*)

Os licores de lixiviação resultantes normalmente contêm impurezas e quase sempre exigem purificação antes da recuperação do metal de interesse. O objetivo da purificação da solução é remover impurezas indesejáveis, bem como aumentar a concentração de metal em certos casos, e isso geralmente envolve separações químicas (GUPTA, 2003).

Vantagens do enriquecimento da solução:

- Volumes menores processados
- Custos mais baixos com equipamentos
- Recuperação mais efetiva

A purificação da solução pode ser realizada usando qualquer um ou uma combinação dos seguintes processos (GUPTA, 2003):

- Troca iônica
- Adsorção em carvão ativado
- Extração de solvente

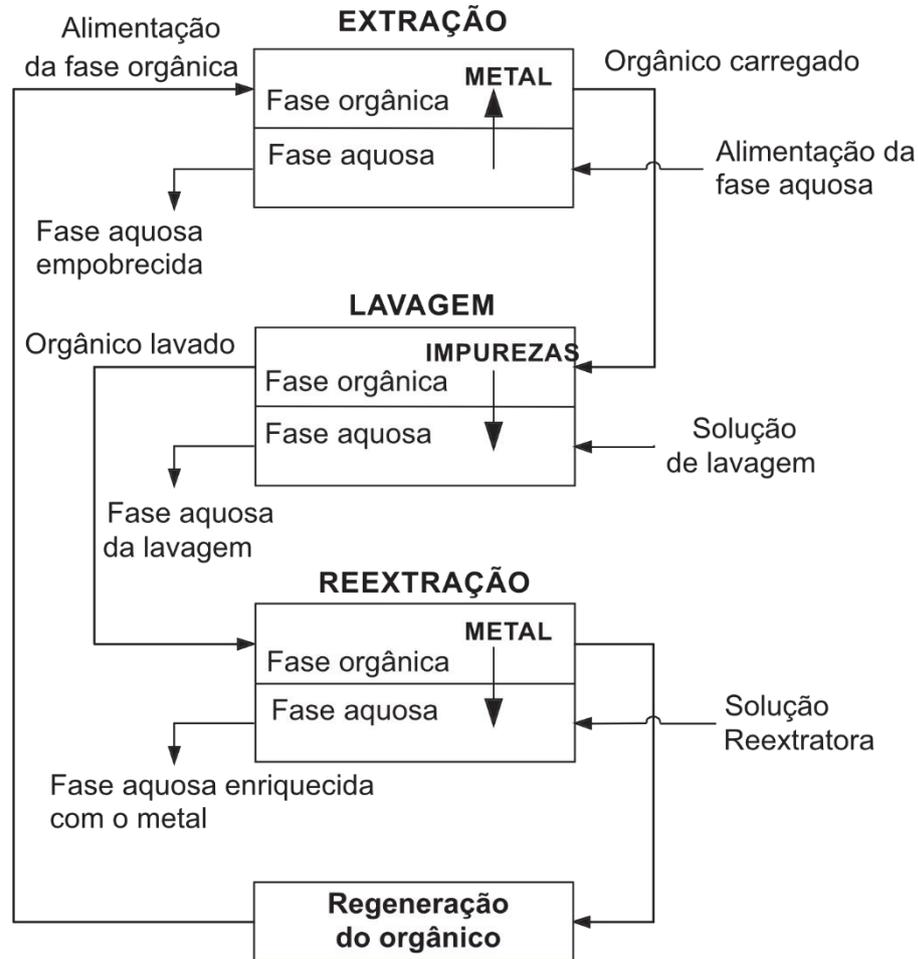
Esse agrupamento deve incluir processos de precipitação. Eles são, no entanto, usados para uma variedade de propósitos.

O processo de extração por solvente teve sua origem na química analítica e vem sendo utilizado desde o início do século XX na indústria de petróleo e aplicado na purificação de químicos orgânicos, por isso existe uma literatura muito extensa no assunto, o que pode ser utilizado em aplicações da metalurgia (HABASHI, 1970).

Também chamada de extração líquido-líquido, a extração por solvente é um processo hidrometalúrgico que consiste no contato de um solvente orgânico com uma solução aquosa contendo o metal de interesse. Durante o contato há formação de complexos organometálicos, e desse modo, a espécie metálica deixa a fase aquosa e passa para fase orgânica. O metal na fase orgânica não está ligado aos átomos de carbono como um composto organometálico, mas sim ao oxigênio, nitrogênio, enxofre ou hidrogênio por uma ligação coordenada (dativa) (HABASHI, 1999; GUPTA, 2003). Devido à imiscibilidade entre as fases orgânica e aquosa, elas se separam quando não há mais agitação.

A extração por solvente envolve quatro operações: extração, lavagem (*scrubbing*), reextração (*stripping*) e regeneração do solvente. A extração consiste na transferência do metal a ser extraído da fase aquosa para a fase orgânica. A fase orgânica fica então carregada com o metal de interesse e a fase aquosa, empobrecida deste. A aquosa empobrecida após a extração pode ser descartada, reprocessada para o aproveitamento de alguma espécie não extraída ou regenerada para voltar ao início da operação, enquanto a fase orgânica segue para a etapa de lavagem. A lavagem consiste em utilizar uma solução de lavagem para a remoção de espécies indesejadas que foram coextraídas (impurezas). Após esse processo, a fase aquosa resultante pode ser descartada ou retornar ao processo de extração. Após a lavagem, a fase orgânica passa para a etapa de reextração, onde o metal de interesse é transferido da fase orgânica para outra fase aquosa, denominada reextratora. A fase orgânica é tratada para ser reutilizada no processo de extração por solvente e a fase aquosa contendo o metal de interesse segue para a operação de precipitação (GUPTA, 2003; Ritcey, 2006). A Figura 17 apresenta o esquema generalizado do processo de extração por solvente.

**Figura 17** - Esquema generalizado do processo de extração por solvente.



(Fonte: Adaptado de GUPTA, 2003; RITCEY, 2005)

De acordo com Gupta (2003), no caso mais simples, um solvente seria constituído por um único componente, entretanto, em processos cíclicos, como o de extração por solvente, onde há regeneração e reutilização do solvente, é impossível que o solvente mantenha sempre a mesma composição inicial. No entanto, o solvente não precisa manter a mesma composição e sim satisfazer aos requisitos de seletividade, capacidade, solubilidade, transferência de massa, separação de fases, custos, entre outros. Em geral, o solvente é uma mistura de componentes e são eles: extratantes, diluente, modificadores e agente sinérgico.

O extratante é o componente vital, ativo e central da fase solvente orgânica. De acordo com Habashi (2006), o extratante ideal deve preencher os seguintes requisitos:

- Ser seletivo
- Ter uma alta capacidade de extração

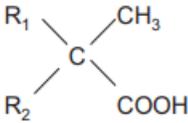
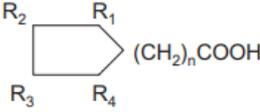
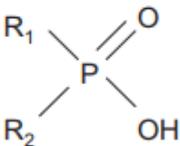
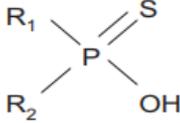
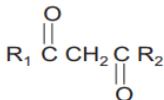
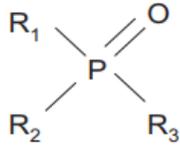
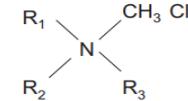
- Ser facilmente descarregado
- Facilmente separado da água
- Ser seguro
- Deve ser estável durante o armazenamento ou em contato com soluções ácidas ou alcalinas
- Ser de baixo custo

Muitas vezes é difícil encontrar um extratante que preencha todos os requisitos, por isso muitas vezes é importante chegar ao equilíbrio entre eles. Raramente os extratantes são utilizados em sua forma pura. Eles são diluídos em um solvente orgânico de baixo custo para melhorar suas propriedades físicas. Este solvente orgânico é chamado de diluente e não possui a capacidade de extrair íons metálicos da solução, ou seja, ele deve ser inerte. A solução do extratante no solvente orgânico forma a fase orgânica. Hidrocarbonetos normalmente são os diluentes mais comuns (HABASHI, 2006).

A Tabela 6 apresenta as classes de reagentes, suas estruturas e os extratantes. De acordo com o princípio da extração, os extratores orgânicos podem ser classificados em quatro classes:

- (i) solvatação (neutro);
- (ii) catiónico (ácido);
- (iii) aniónico (básico);
- (iv) quelante.

**Tabela 6** - Exemplos de extratantes comerciais para extração por solventes de terras raras.

Classe do Reagente	Estrutura	Extratantes
1. Trocadores de Cátions		<p>Ácidos Versáticos:</p> <p><math>R_1 + R_2 = C_7</math>, Versático 10</p> <p><math>R_1 + R_2 = C_6-C_8</math>, Versático 911</p>
		<p>Ácidos Naftênicos:</p> <p><math>R_1-R_4</math>: Grupos Alcalinos variados</p>
		<p>Ácidos Fosfóricos:</p> <p><math>R_1 = R_2 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O-</math>, ácido di(2-etil-hexil)fosfórico (D2EHPA)</p> <p>Ácidos Fosfônicos:</p> <p><math>R_1 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O-</math>, <math>R_2 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-</math>, ácido 2-etil-hexil fosfônico estér mono-2-etil-hexil (EHEHPA, HEHEHP, P507, PC88A)</p> <p>Ácidos Fosfínicos:</p> <p><math>R_1 = R_2 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-</math>, ácido di-2-etil-hexil fosfínico (P229)</p> <p><math>R_1 = R_2 = CH_3(CH_2)_3CH_2CH(CH_3)CH_2-</math>, ácido bis-2,4,4-trimetilpentil fosfínico (Cyanex 272)</p>
		<p>Ácidos Monotiofosfóricos:</p> <p><math>R_1 = R_2 = CH_3(CH_2)_3CH_2CH(CH_3)CH_2-</math>, ácido di-2,4,4-trimetilpentil-monotiofosfínico (Cyanex 302)</p>
2. Quelantes		<p>Beta-dicetonas:</p> <p><math>R_1 = R-C_6H_5</math>, <math>R_2 = CH_3(CH_2)_5-</math> (LIX 54)</p>
	3. Solvatação	
4. Trocadores de Ânions		<p>Aminas Pimárias:</p> <p><math>R = (CH_3)_3C(CH_2)_2C(CH_3)_2</math> (Primene JMT, N1923)</p>
		<p>Aminas Quaternárias:</p> <p><math>R_1 = R_2 = R_3 = C_8-C_{10}</math> mistura (Aliquat 336, Adogen 464)</p>

(Fonte: Adaptado de Ritcey e Ashbrook, 1984; Rydberg et al., 2004 apud XIE et al, 2014)

O diluente, é utilizado como meio para diluir o extratante para reduzir a viscosidade deste. O diluente deve ter baixo custo, baixa estabilidade na fase aquosa, baixa viscosidade, baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, baixa taxa de evaporação e baixa toxicidade, ser estável e ter boa solubilidade para o complexante e o extratante não complexado. Os diluentes podem ser compostos puramente alifáticos (como tetracloreto de carbono ou clorofórmio), puramente aromáticos (como xileno ou tolueno) ou podem ser misturas de compostos aromáticos e alifáticos. Vale ressaltar que, além da composição complexa de diluentes comerciais, seu conteúdo aromático para alifático continua a ser uma característica importante (GUPTA, 2003).

Em alguns casos pode acontecer a formação de uma terceira fase (emulsão) durante a fase de extração. Invariavelmente, a fase orgânica se divide em duas para produzir uma fase rica em complexo de metal na interface aquosa e uma fase rica em diluente. Para resolver esse problema um terceiro componente conhecido como modificador é adicionado para restaurar essas fases orgânicas em uma única fase. Os modificadores comumente utilizados são: (i) álcoois de alquilo de cadeia longa como isodecanol e 2-etil-hexanol; (ii) nonilfenol e (iii) extratores da categoria neutra, como o tributil fosfato (TBP) (GUPTA, 2003).

Comumente dois solventes pertencentes a diferentes categorias ou à mesma categoria de solventes são misturados para produzir um solvente misto com o intuito de melhorar suas propriedades. Essas propriedades são ordens de magnitude diferentes em relação ao que poderia se esperado considerando as propriedades dos solventes individuais. Esse fenômeno é conhecido como sinergismo. O componente que normalmente exibe uma baixa ou praticamente nenhuma extração para o metal é dito ser um agente sinérgico e aumenta o poder de extração do segundo componente que é o extratante. Uma combinação sinérgica bem conhecida é a do ácido di-2-etilhexil fosfórico (D2EHPA) e compostos neutros de organofosforados como óxido de tri-octilfosfina (TOPO), para a recuperação de urânio a partir de ácido fosfórico. Nesse caso, D2EHPA é o extrator primário e o TOPO é o agente sinérgico.

A extração por solvente é atualmente utilizada ao redor do mundo no processamento hidrometalúrgico de Cu, Ni, Co, Zn, U, Mo, W, V, Zr, Hf, Nb, Ta, terras raras, Ga, Ge, platinóides, boro, no reprocessamento de combustível nuclear; na purificação de ácido fosfórico via úmido; na recuperação do ácido nítrico, entre outros (HABASHI, 2006).

---

# CAPÍTULO 3

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 3.1 LIXIVIAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS FOSFÁTICAS

A rocha fosfática é insolúvel em água, mas, quando tratada com ácidos, pode-se obter fosfato monocálcico, fosfato dicálcico solúvel em citrato e ácido fosfórico. Os dois primeiros podem ser utilizados como fertilizantes diretamente enquanto o último é neutralizado com amônia para a produção do fertilizante fosfato de amônia. Os ácidos utilizados para tratar a rocha fosfática são: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico (HABASHI, 2013). A lixiviação da rocha fosfática para a produção de fertilizantes foi abordada no Capítulo 2 deste trabalho.

As rochas fosfáticas podem apresentar diferentes teores de terras raras em sua composição de acordo com as características geoquímicas da região onde foi formada, sendo que o cério, o lantânio e o neodímio representam normalmente entre 60 e 80% do total desses elementos. A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam o conteúdo de elementos terras raras em algumas rochas fosfáticas.

**Tabela 7** – Conteúdo de Lantanídeos em Rochas Fosfáticas.

	<b>Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
<b>Kola (Rússia)</b>	0,8-1,0
<b>Flórida (EUA)</b>	0,06-0,29
<b>Argélia</b>	0,13-0,18
<b>Khouribga (Marrocos)</b>	0,14-0,16
<b>Tunísia</b>	0,14
<b>Al-Mahameed (Egito)</b>	0,028
<b>Lao-Kai (Vietnã)</b>	0,031

(Fonte: ALTSCHULER et al, 1967; BLISKOWSKII et al, 1968, apud HABASHI, 1985)

**Tabela 8** - Composição de Lantanídeos em Amostras de Rochas Fosfáticas (%)

		Kola (USSR)	Florida (USA)	Khouribga (Marrocos)	Al-Mahameed (Egito)	Lao-Kai (Vietnã)
<b>Leves</b>	<b>Lantânio</b>	25,1	31,4	21,8	24,7	29
	<b>Cério</b>	45	25,1	14	32,9	21,2
	<b>Neodímio</b>	14	14,7	30,4	21,4	10,1
	<b>Praseodímio</b>	3,9	0,3	4,5	4	3,8
<b>Pesados</b>	<b>Samário</b>	1,6	0,3	5,2	3,5	5,5
	<b>Európio</b>	0,5	0,9	0,9	1	0,7
	<b>Gadolínio</b>	1,5	3	5,9	5,3	8,4
	<b>Térbio</b>	0,1	0,9	0,9	0,5	0,9
	<b>Disprósio</b>	1	3,4	5	3,3	7,2
	<b>Hólmio</b>	0,1	0,9	1,6	0,3	2
	<b>Érbio</b>	0,15	4,4	3,9	1,6	5,7
	<b>Túlio</b>	0,02	0,4	1,7	-	0,9
	<b>Itérbio</b>	0,08	1,7	3,7	1,3	4,1
	<b>Lutécio</b>	-	0,6	0,5	0,3	0,1
	<b>Ítrio</b>	4,3	-	-	-	-
	<b>Escândio</b>	6,95	-	-	-	-

(Fonte: ALTSCHULER et al, 1967; BLISKOWSKII et al, 1968, apud HABASHI, 1985)

Pereira e Bilal (2012) afirmam que em carbonatitos sem ocorrências minerais específicas de minério de flúor e estrôncio com terras raras, a bastnasite e a monazita são os minerais que geralmente contêm a maioria dos elementos terras raras, juntamente com sua variedade mais comum, a fluorapatita, cuja célula unitária é composta do  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ . As terras raras estão presentes em apatitas como elementos acessórios, variando de alguns décimos a cerca de 20%. Dutra e Formoso (1995) estudaram 22 amostras de apatitas e rochas de fosfato e concluíram que:

- todas as apatitas de carbonatitos no Brasil possuem elementos terras raras com concentração acima de 1000 ppm;
- no Brasil, os valores mais altos foram encontrados nas rochas do complexo carbonatítico de Angico dos Dias-Bahia (7483ppm), Araxá-Minas Gerais (6347ppm) e Catalão-Goiás (5585ppm) (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

**Quadro 2 - Conteúdo terras raras em apatitas, rochas fosfáticas e carbonatitos do Brasil.**

<b>Litologia</b>	<b>Localização</b>	<b>Estado</b>	<b>ETR (ppm)</b>
<b>Apatita em pegmatitos</b>	Camisão	Bahia	1028
	Itambé		1154
	Capim Grosso		1792
	Monteiro	Paraíba	828
	Limoeiro	Minas Gerais	307
<b>Apatita de carbonatitos</b>	Jacupiranga	São Paulo	1327
	Tapira	Minas Gerais	1448
	Angico dos dias	Bahia	7483
	Catalão	Goiás	5585
<b>Apatita cristalina de carbonatito</b>	Araxá	Minas Gerais	6347
<b>Apatita de carbonatito dolomítico</b>	Jacupiranga	São Paulo	1973
<b>Apatita micricristalina de carbonatito</b>	Araxá	Minas Gerais	5792
<b>Carbonatito</b>	Angico dos dias	Bahia	2706
<b>Apatita decomposta de carbonatito</b>	Jacupiranga	São Paulo	1345
<b>Apatita em carbonatito</b>	Araxá	Minas Gerais	4843
<b>Apatita</b>	Tapira	Minas Gerais	1499
	Irecê	Bahia	92
	Patos de Minas	Minas Gerais	279
	Igarassú	Pernambuco	1473
	Itataia	Ceará	210

(Fonte: Adaptado de DUTRA E FORMOSO 1995)

No que diz respeito à lixiviação da rocha fosfática com ácido sulfúrico, sabe-se que a maior parte dos lantanídeos é perdida com o sulfato de cálcio produzido (Figura 21 e Figura 22). Esta perda pode ser reduzida se a lixiviação for conduzida à temperaturas e concentrações de ácido mais baixas. Os lantanídeos podem ser recuperados da solução tanto através de métodos como a cristalização e precipitação como por extração por solvente (HABASHI, 1985).

Quando a rocha fosfática é lixiviada utilizando ácido nítrico, todos os lantanídeos são solubilizados e muitos processos estão disponíveis para sua recuperação sem que haja interferência no processo de produção de fertilizantes. A rocha fosfática dissolve rapidamente em ácido nítrico na concentração de 50-60% à temperatura de 60°C. O rejeito é filtrado para remover a sílica, a solução é resfriada a -10°C para cristalizar cerca de 70% do nitrato de cálcio e, algumas vezes, a solução precisa passar pela desfluoretação adicionando nitrato de sódio. A solução resultante é tratada com amônia para a produção de fertilizante e a recuperação dos lantanídeos pode ser feita antes ou depois da cristalização do nitrato de cálcio utilizando cristalização, precipitação ou extração por solvente (HABASHI, 1985). A Figura 23 apresenta o fluxograma de lixiviação da rocha fosfática para a produção de fosfato de amônio e recuperação de terras raras.

Quando a rocha fosfática é lixiviada com ácido clorídrico, os lantanídeos são encontrados na solução e podem ser isolados por precipitação com o hidróxido de cálcio em pH 1,5-1,6. O precipitado é então dissolvido em ácido clorídrico na concentração de 20% e aquecido. Na solução aquecida é adicionado ácido oxálico para precipitar o oxalato de lantanídeos, o qual será filtrado, lavado e calcinado a 800°C para obtenção do óxido de lantanídeos (HABASHI, 1985).

A monazita é um fosfato de lantanídeos que contém algum tório e pequenas quantidades de urânio e está bem distribuído na crosta terrestre ocorrendo em uma pequena porção de granitos. Quando as rochas sofrem alteração, grãos de monazita são carregados pela água, depositando-se em rios juntamente com outros constituintes mais pesados da rocha original, formando a areia monazítica. A areia monazítica pode ser facilmente concentrada por métodos físicos devido às suas propriedades (HABASHI, 2013).

Existem dois métodos utilizados para tratar o concentrado de monazita: lixiviação com ácido sulfúrico e lixiviação com hidróxido de sódio.

O método de lixiviação utilizando ácido sulfúrico envolve duas etapas: a digestão e a dissolução. Na digestão o concentrado é colocado em um reator fechado ou em um forno rotativo com ácido sulfúrico na concentração de 93% a uma temperatura de aproximadamente 200°C no período de 2 a 4 horas numa proporção entre ácido e concentrado igual a 2:1. A reação é exotérmica e pode ser representada pela Equação 3.1 (HABASHI, 2013):



sendo Ln os lantanídeos. O tório e o urânio também são transformados em sulfato e, devido à alta temperatura, o produto é uma pasta espessa de sulfato anidro.

Na dissolução, a massa resultante é deixada para esfriar e em seguida diluída em água para que o material insolúvel possa decantar e depois ser filtrado. A solução então é submetida a outro tratamento para separar o tório, urânio e os lantanídeos. O resíduo contém a maior parte dos produtos do decaimento do tório e do urânio (HABASHI, 2013).

Na lixiviação com hidróxido de sódio, diferentemente da lixiviação com ácido sulfúrico, ocorre a formação de fosfatos solúveis em água enquanto os lantanídeos, o tório e urânio formam hidróxido insolúveis como pode ser visto nas Equações 3.2, 3.3 e 3.4:



As condições ótimas para a digestão são: hidróxido de sódio na concentração de 40-50%, temperatura de aproximadamente 160°C, proporção entre hidróxido de sódio e concentrado igual a 2:1 e tempo de reação de aproximadamente 3 horas. O produto é uma pasta espessa à qual é adicionada água para filtrar esse material. A torta obtida é composta por hidróxidos de urânio, tório e lantanídeos, contendo uma pequena quantidade de fosfato. Essa torta é dissolvida em ácido para posterior separação (HABASHI, 2013). A Figura 19 e a Figura 20 apresentam o fluxograma simplificado dos métodos de lixiviação da monazita.

## 3.2 RECUPERAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS PROVENIENTES DE SOLUÇÕES ÁCIDAS

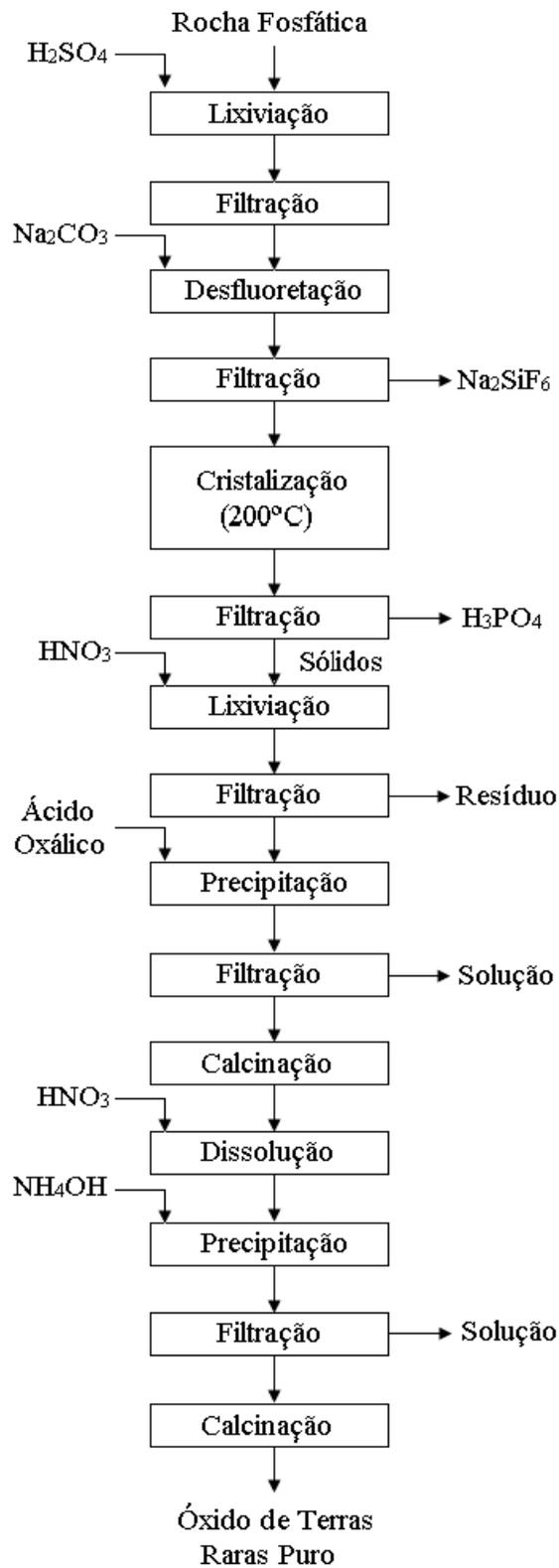
### 3.1.1 Meio Sulfeto

A recuperação dos lantanídeos contidos no licor da lixiviação da rocha fosfática com ácido sulfúrico pode se dar de duas formas: por cristalização ou por precipitação.

Na cristalização o ácido fosfórico, que resulta da lixiviação e contém os lantanídeos, é aquecido em autoclave a 200°C por uma hora. Os cristais formados contêm 98% dos lantanídeos originalmente presentes na forma de fosfato. Foi descoberto também que é preferível realizar a desfluoretação antes da precipitação. Os cristais então podem ser extraídos com ácido nítrico. Os lantanídeos então são precipitados com uma solução de ácido oxálico e parcialmente neutralizada com hidróxido de amônio até pH 4. Os oxalatos obtidos são lavados com uma solução de ácido oxálico na concentração de 2%, secos e calcinados a 1000°C para obter óxido bruto. Este óxido é então redissolvido em uma solução de ácido nítrico a 2M e reprecipitado com hidróxido de amônio em pH 9, filtrado, lavado, seco e, então, calcinado para obtenção de um óxido mais puro como mostra a Figura 18 (HABASHI, 1985).

No processo de precipitação a recuperação dos lantanídeos pode ser feita através de neutralização parcial com amônia para obter um concentrado que pode ser redissolvido e purificado através da precipitação com ácido oxálico. O processo de precipitação com o hidróxido de amônio ocorre em pH 0,5 com a co-precipitação de impurezas assim como de fosfato de amônio (HABASHI, 1985).

**Figura 18** - Fluxograma do ataque da rocha fosfática com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com recuperação de terras raras por precipitação



(Fonte: Adaptado de HABASHI, 1985)

### 3.1.2 Meio Nítrico

Os lantanídeos podem ser recuperados do licor da lixiviação com ácido nítrico por cristalização, precipitação ou extração por solvente.

No processo de cristalização é recomendado que seja feita a remoção do nitrato de cálcio e a desfluoretação a solução ácida. Em seguida é feita uma neutralização parcial com uma solução de hidróxido de amônio até que a concentração de ácido nítrico seja menor que 2%. A solução é então aquecida em autoclave até a temperatura de 200°C por uma hora para cristalizar os fosfatos de lantanídeos. A recuperação com este método pode chegar a 95% (HABASHI, 1985).

O processo de precipitação consiste em ajustar o pH do licor de lixiviação com hidróxido de amônio entre 0,3 e 1,4 à temperatura de 70-90°C após a cristalização do nitrato de cálcio e da desfluoretação. O precipitado obtido contém cerca de 80-100% dos lantanídeos originalmente presentes na rocha. O concentrado de lantanídeos precipitado na forma de fosfato é então redissolvido e purificado utilizando o método com oxalato ou extração por solvente. Se a precipitação é feita sem a separação prévia do nitrato de cálcio e sem a desfluoretação, o produto obtido terá um baixo grau de pureza devido a precipitação do oxalato de cálcio (HABASHI, 1985).

Atualmente, o processo mais empregado para a recuperação de elementos terras raras provenientes de soluções aquosas de ácido nítrico é a extração por solvente. Habashi (1986) apresentou uma rota para a recuperação de elementos terras raras e urânio a partir da rocha fosfática.

Após a dissolução da rocha fosfática, o sólido deve ser filtrado para remover a sílica. A solução é resfriada a -10°C para induzir a cristalização de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A remoção do flúor pode ser por adição de  $\text{NaNO}_3$  para precipitar  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Os elementos terras raras podem ser recuperadas ajustando o pH entre 0.3 e 1.4 com amônia, resultando na formação de um precipitado de fosfato contendo 80-100% das terras raras (Habashi, 1985). Outro método para recuperar as terras raras é extraí-las com (TBP), mas neste caso a extração por solvente deve ser feita antes da cristalização de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , uma vez que o  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta a extração. Após a extração, as terras raras podem ser removidas da fase orgânica com água, seguido de precipitação como hidróxidos por adição de amônia à fase aquosa. O urânio também é extraído pelo TBP, por isso a seletividade pode ser obtida através do controle do pH, sendo o urânio

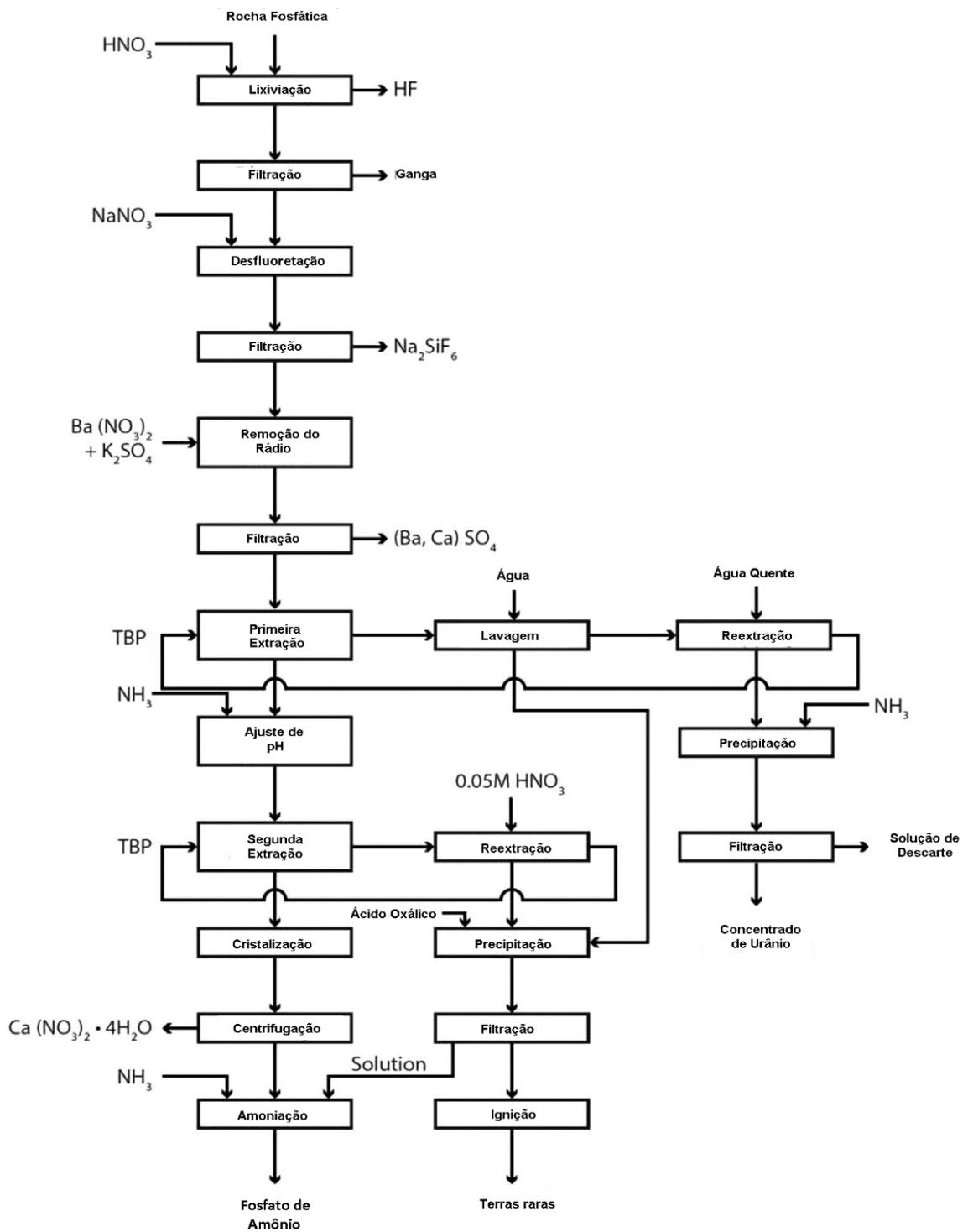
extraído em valores de pH muito baixos (0,6-0,7) e a eficiência de extração cai com valores de pH mais elevados, enquanto a recuperação máxima de terras raras pode ser alcançada a um pH de 1, quando um precipitado começa a se formar. O urânio pode ser extraído da solução juntamente com  $H_3PO_4$  utilizando álcool amfílico terciário e pode ser removido por uma solução a 50% de  $NH_4NO_3$ . O  $H_3PO_4$  co-extraído pode ser removido utilizando  $NH_3$ . As terras raras, contidas na solução de lixiviação, podem ser extraídas pelo TBP. A Figura 19 apresenta o fluxograma para o tratamento de rocha fosfática com  $HNO_3$  e a recuperação das terras raras da solução (RITCEY, 2005; HABASHI, 1985 apud BIENNEMANS et al, 2015).

A precipitação de elementos terras raras utilizando ácido oxálico é utilizada para separar estes elementos das impurezas. De acordo com Habashi e Awadalla (1986) a condição ideal para esta precipitação é em pH em torno de 1. Os oxalatos são obtidos e em seguida filtrados, lavados, e calcinados a  $1200^\circ C$  para obtenção do óxido de terras raras, juntamente com o  $P_2O_5$  e  $CaO$ .

A precipitação de oxalato é um procedimento analítico utilizado para recuperar os elementos terras raras contidos em solução. Junto com o tório e as terras alcalinas, cálcio, estrôncio e bário, os elementos terras raras também formam os oxalatos mais insolúveis. Os oxalatos da maioria dos metais não raros não são precipitados a partir de soluções de ácido diluído. Como resultado, a precipitação de oxalato, usando ácido oxálico, leva a uma separação completa entre as terras raras, por um lado, e silício, manganês, ferro, cobre e zinco, por outro (PALMER et al., 1982 apud GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005).

Para a obtenção dos óxidos de terras raras separadamente, é recomendado que se utilize extração por solvente utilizando um extratante específico para essa separação.

**Figura 19** – Fluxograma proposto para o tratamento da rocha fosfática com  $\text{HNO}_3$ , com a recuperação de terras raras e urânio.



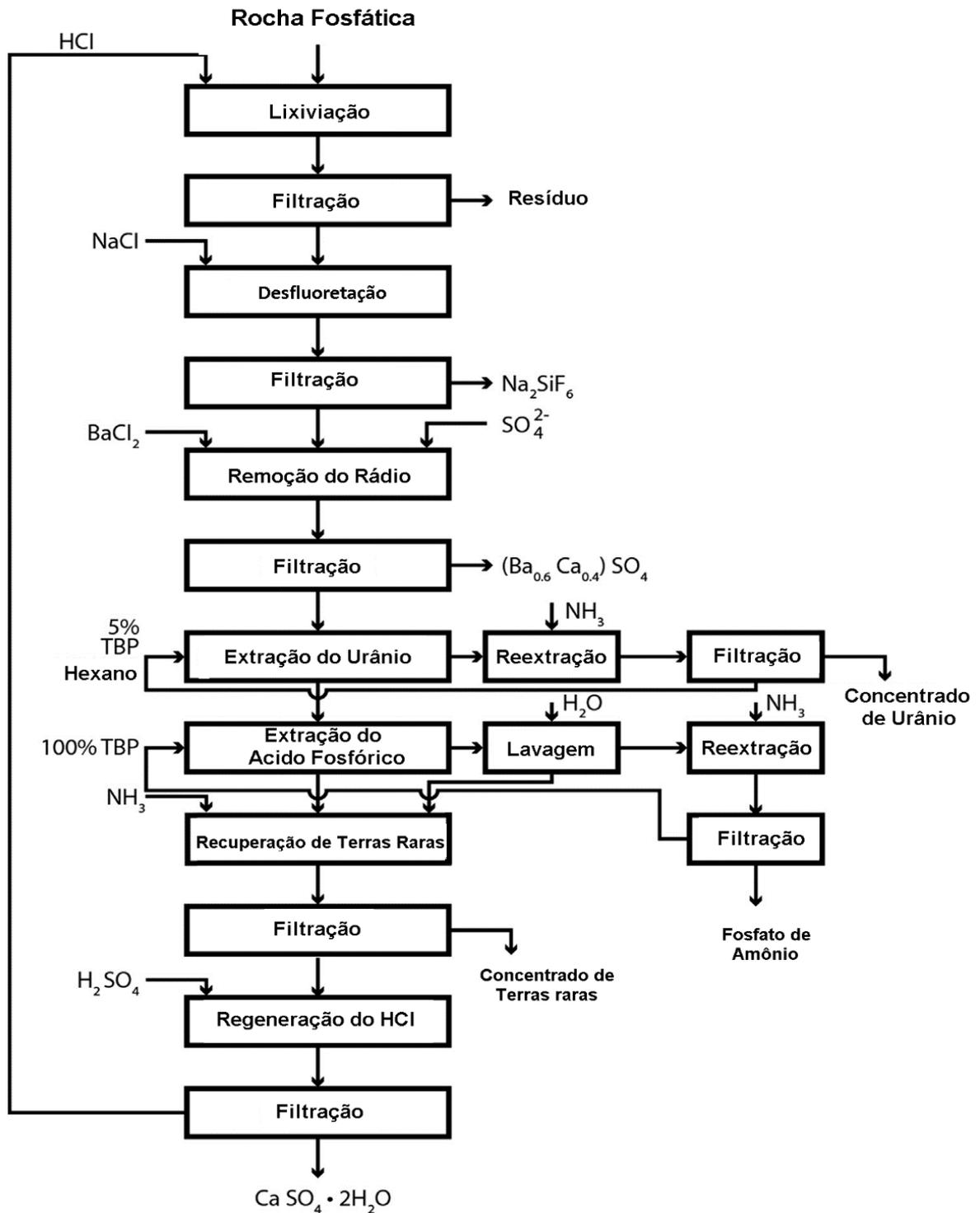
(Fonte: Adaptado de HABASHI, 1987 apud BIENNEMANS et al, 2015)

### 3.1.3 Meio Cloreto

Quando a rocha fosfática é lixiviada com ácido clorídrico os lantanídeos podem ser encontrados na solução e podem ser isolados por precipitação com hidróxido de cálcio em pH 1,5-1,6. Quando o licor é neutralizado, obtém-se um precipitado de fosfato de lantanídeos, o qual é dissolvido em ácido clorídrico na concentração de 20% e ácido oxálico é adicionado à solução aquecida para precipitar os oxalatos de lantanídeos. Estes são então filtrados, lavados e calcinados a 800°C para formar óxidos de lantanídeos (HABASHI, 1985).

A Figura 20 apresenta o fluxograma proposto para o tratamento da rocha fosfática com ácido clorídrico e a recuperação das terras raras da solução de cloreto. A rocha fosfática é lixiviada com uma quantidade estequiométrica de ácido clorídrico a 40°C. Adiciona-se NaCl ao lixiviado para a remoção de flúor pela precipitação de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . O rádio pode ser removido da solução por co-precipitação juntamente com o  $\text{BaSO}_4$  após a adição de  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O urânio pode ser removido por extração solvente com uma solução diluída (5%) de TBP em um diluente alifático. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é separado do  $\text{CaCl}_2$  por extração com TBP. A reextração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  da fase orgânica utilizando amônia produz o fertilizante fosfato de amoníaco. O  $\text{CaCl}_2$  na solução aquosa pode ser precipitado como gesso por adição de ácido sulfúrico. Em contraste com o fosfogesso, o gesso formado pela precipitação com ácido sulfúrico a partir de solução de cloreto não é radioativo. Os elementos das terras raras podem ser recuperados a partir da solução por precipitação como fosfatos por neutralização parcial da solução ácida utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Uma alternativa é recuperar os elementos terras raras a partir da solução como hidróxidos por precipitação com amônia, antes de precipitar o gesso. O ataque de fosfato de rocha pelo ácido clorídrico foi recomendado por Habashi porque facilita a recuperação de terras raras em comparação com o ataque de ácido sulfúrico.

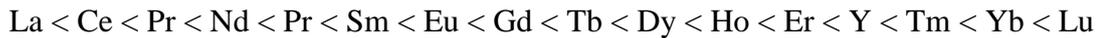
**Figura 20** - Fluxograma proposto para o tratamento da rocha fosfática com HCl, com a recuperação de terras raras e urânio.



(Fonte: Adaptado de HABASHI, 1987 apud BIENNEMANS et al, 2015)

A separação e recuperação dos elementos terras raras sempre foi um desafio para muitos pesquisadores durante muitas décadas. A dificuldade na separação desses elementos está no fato deles possuírem propriedades químicas similares. No início, a separação era feita por recristalizações e precipitações sucessivas. No entanto o método de extração por solvente vem sendo utilizado para fazer essa separação.

Existem muitos extratantes que podem ser considerados para extrair os elementos terras raras da lixívia e para separação individual desses elementos como por exemplo D2EHPA, Cyanex 272, PC 88A, Versatic 10, TBP, Aliquat 336, sendo que as primeiras plantas utilizavam basicamente o ácido di (2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) e aminas (UM,2017; RITCEY, 2006). No caso da utilização do DEHPA, a extração aumenta com o aumento do número atômico, do lantânio até o lutécio (RITCEY, 2006):



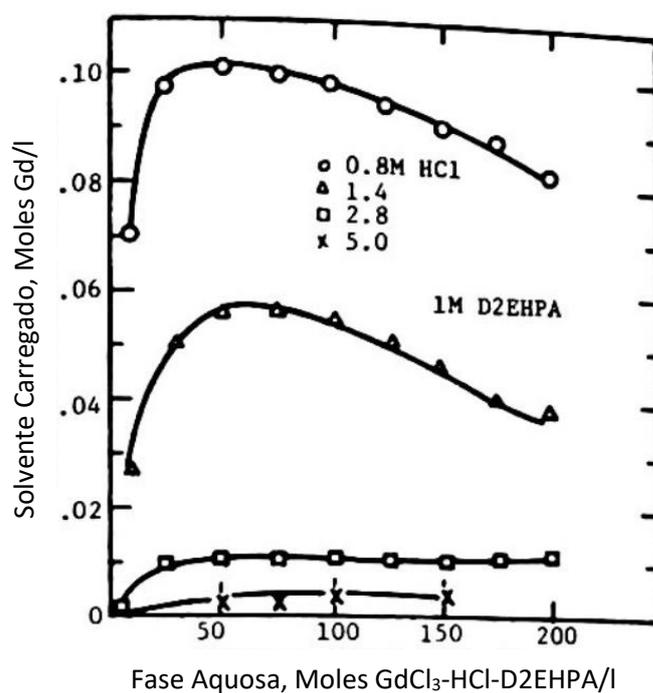
Os elementos terras raras são divididos em leves (do lantânio ao európio) e pesados (do gadolínio ao lutécio, incluindo o ítrio). Essa divisão é importante pois o tratamento das soluções para recuperação desses elementos deve ser direcionado para cada elemento individualmente assim como para grupos bem separados. Como o promécio não ocorre na natureza existe uma janela de trabalho entre o neodímio e o samário, o que torna a separação mais fácil. Outro fator que pode facilitar a separação é a característica de alguns elementos oxidarem e outros reduzirem mais facilmente (RITCEY, 2006).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para separar os elementos terras raras. Em meio nitrato, por exemplo, comumente é utilizado o tri-butil fosfato (TBP), embora também sejam utilizados o ácido alquil fosfórico, as aminas terciárias e álcoois. Em meio cloreto, tem sido utilizado também o ácido alquil fosfórico e acetilacetona. Em meio sulfato, o uso de ácido alquil fosfórico vem sendo muito estudado assim como as aminas primárias (RITCEY, 2006).

A extração de lantanídeos e do ítrio de várias soluções ácidas é muito comum com o DEHPA. Estudos mostraram que a extração de terras raras com este reagente aumenta a medida que o número atômico aumenta. Em soluções de ácido clorídrico a extração dos lantanídeos para a fase orgânica segue essa tendência. A Figura 21 mostra a curva de equilíbrio para o gadolínio e a Figura 22 mostra a curva de equilíbrio para o disprósio (a) e érbio (b) em diferentes concentrações de ácido clorídrico. Em soluções de ácido clorídrico a ordem de extração também

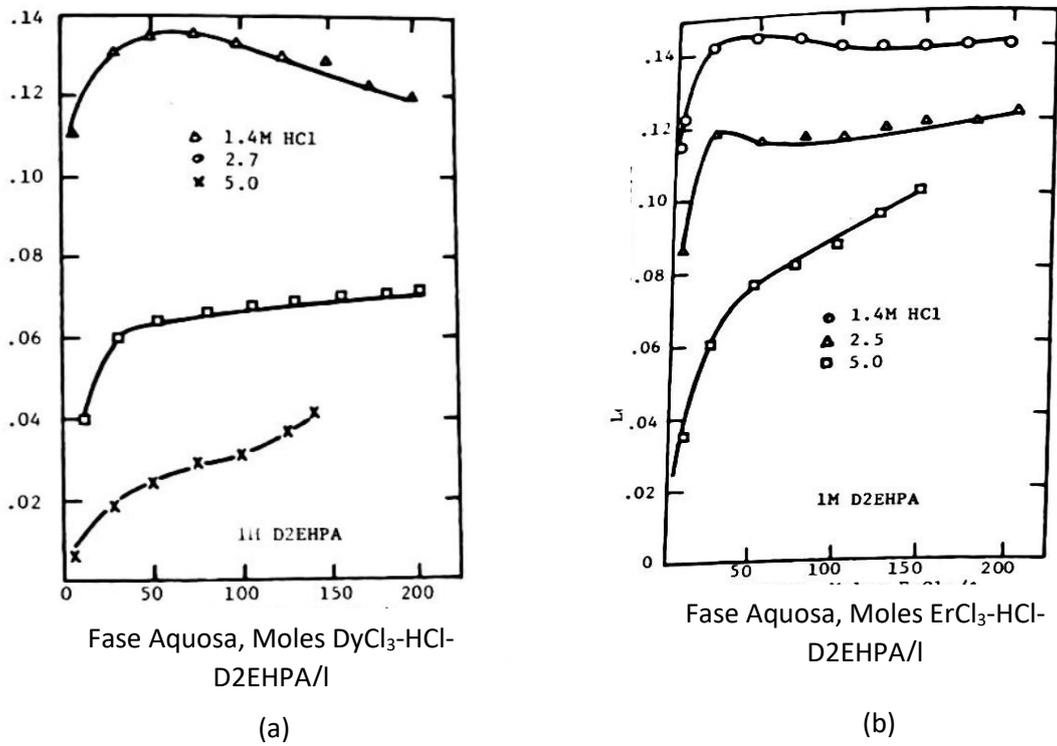
segue a tendência da série atômica, com o ítrio entre o hólmio e o érbio. Assim como acontece no sistema cloreto, em soluções de ácido nítrico a extração depende do valor da concentração de ácido, como pode ser visto na Figura 23 o fator de separação em função da acidez. Resultados similares aos encontrados para as soluções de ácido nítrico e clorídrico foram encontrados para as soluções de ácido sulfúrico, exceto que a extração dos elementos terras raras é favorecida em meio cloreto, seguida pelo meio nitrato e por último em meio sulfato (RITCEY, 2006).

**Figura 21** - Curva de equilíbrio para o gadolínio em diferentes concentrações de HCl.



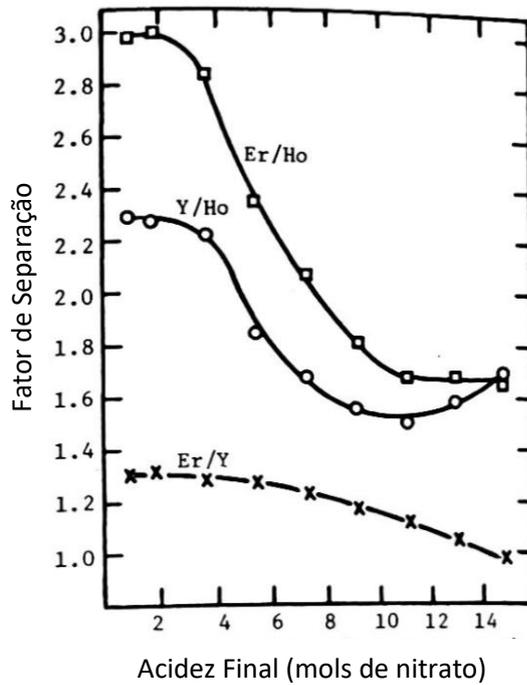
(Fonte: Adaptado de RITCEY, 2006)

Figura 22 - Curva de equilíbrio para o gadolínio (a) e érbio (b) em diferentes concentrações de HCl.



(Fonte: Adaptado de RITCEY, 2006)

Figura 23 - Efeito da acidez no fator de separação com D2EHPA da solução de HNO<sub>3</sub>.



(Fonte: Adaptado de RITCEY, 2006)

A Tabela 9 apresenta exemplos de extratantes utilizados na extração por solvente de terras raras.

**Tabela 9** - Exemplos de alguns extratantes utilizados para a extração de metais das terras raras.

Extratante	Estrutura
Cyanex 272	
D2EHPA	
PC 88A	
TBP	
Kelex 100	
LIX 84	
Versatic 10	
Aliquat 336	

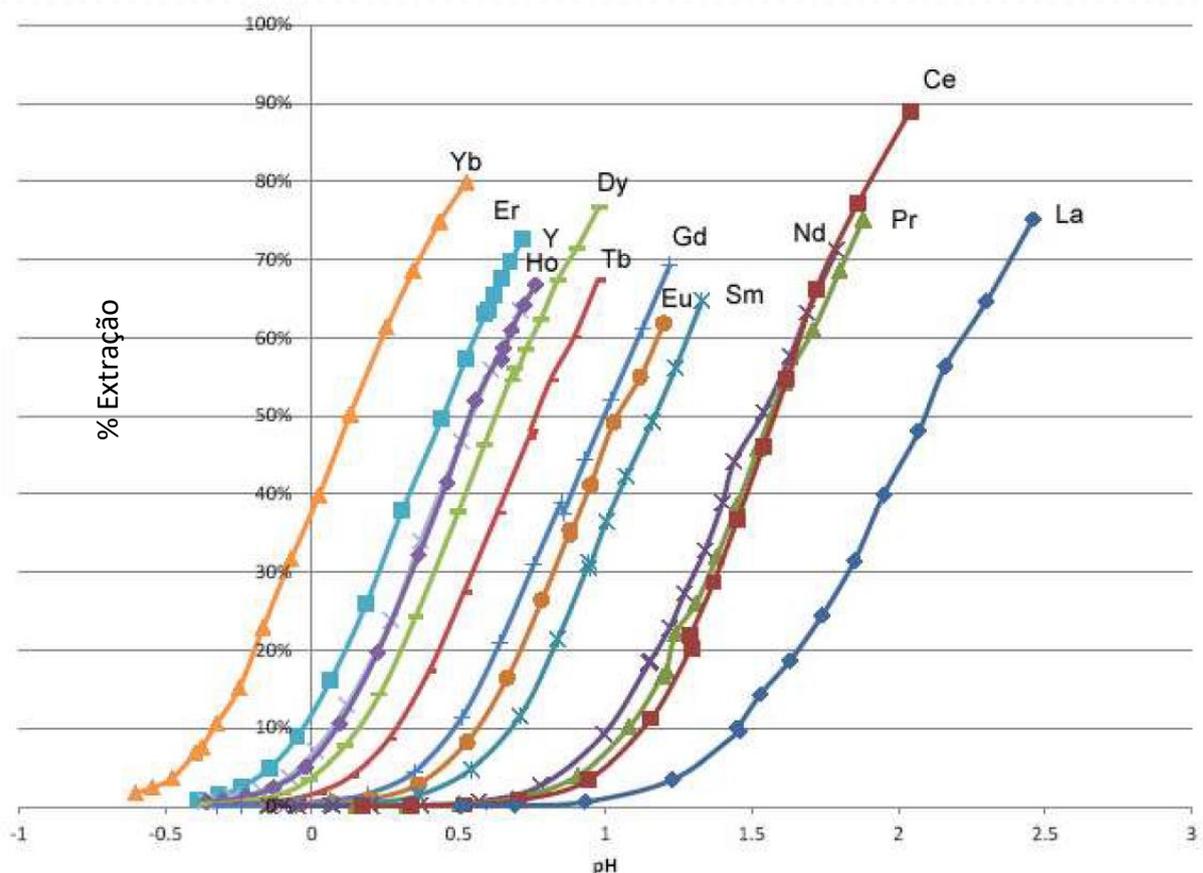
(Fonte: Adaptado de JHA et al, 2016)

Dentre os extratantes comerciais o Cyanex 572, que é uma mistura de derivados de ácido fosfínico ( $H_3PO_2$ ) e ácido fosfônico ( $H_3PO_3$ ) com propriedade quelantes, vem sendo apresentado como um eficiente e seletivo extratante para lantanídeos em meio cloreto (CYTEC, 2013). De acordo com dados do fabricante (Figura 24), é possível separar cério, lantânio e samário facilmente, assim como neodímio pode ser separado do lantânio ou do samário com este extratante. Por outro lado, cério e neodímio, não podem ser separados diretamente, mas

através da alteração do potencial redox o cério pode ser eliminado da solução. Dentre suas vantagens estão:

- Menores custos com ácido, uma vez que esse extratante requer menores concentrações de ácido para reextração;
- Seletividade para os elementos terras raras pesados;
- Fabricado na América do Norte;
- Melhor performance na extração de elementos terras raras quando comparado aos extratantes tradicionais de ácido fosfônico.

**Figura 24** - Extração de elementos terras raras em função do pH da solução com Cyanex 572. A solução original tem 0,13 mol/L de cada elemento em meio cloreto. A solução do extratante tem concentração 1,0 mol/L em Isopar M.



(Fonte: Adaptado de CYTEC, 2013)



---

# CAPÍTULO 4

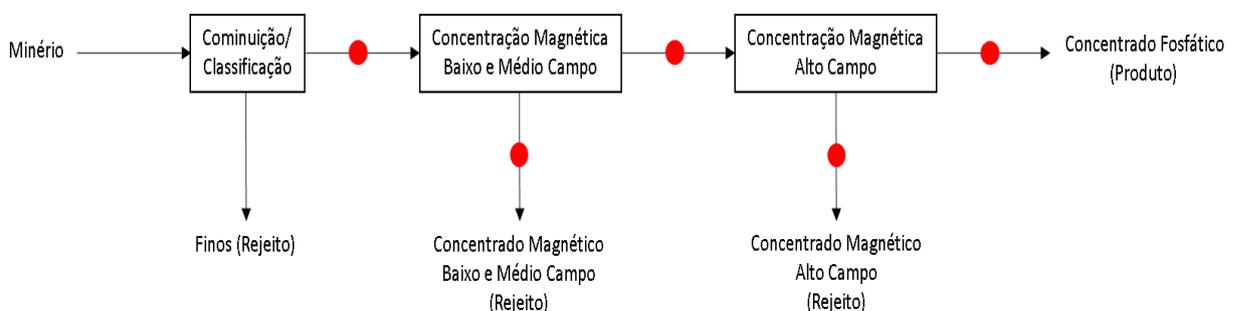
## MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 COLETA DE AMOSTRAS

Em visita técnica realizada pelo DNPM à Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani foram coletadas amostras do minério, do concentrado fosfático, do rejeito da concentração magnética de baixo/médio campo e do rejeito da concentração magnética de alto campo. A primeira amostragem ocorreu nos dias 15 e 16 de março de 2012 e a segunda amostragem foi realizada no dia 10 de novembro de 2014 (BRANDÃO, 2014). A Figura 25 apresenta um esquema simplificado do processo de beneficiamento da unidade, onde os pontos vermelhos indicam onde as amostras foram coletadas. Estas amostras foram disponibilizadas para o presente trabalho.

**Figura 25** - Esquema simplificado do processo de beneficiamento da Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani (BA), indicando os pontos onde as amostras foram coletadas.



(Fonte: Adaptado de ZARUR, 2006)

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar o material coletado na Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani (BA) e avaliar a lixiviação e recuperação de cério, lantânio e neodímio a partir do concentrado magnético de alto campo, no entanto, amostras do minério, do concentrado fosfático e do concentrado magnético de baixo/médio campo também foram caracterizadas afim de identificar a presença de terras raras no processo de beneficiamento.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para determinar a composição mineralógica das amostras coletadas na Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani, as mesmas foram homogeneizadas, em seguida tiveram a granulometria reduzida abaixo de 75  $\mu\text{m}$  e foi feita difração de raios-X (DRX). Através do difratograma foi possível identificar as espécies minerais presentes nas amostras.

Uma fração de cada amostra coletada foi enviada para análise química utilizando dissolução total e em seguida espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) no Activation Laboratories Ltd (Actlabs - Canadá) utilizando o método para determinação de terras raras (os resultados das duas análises encontram-se no Anexo A).

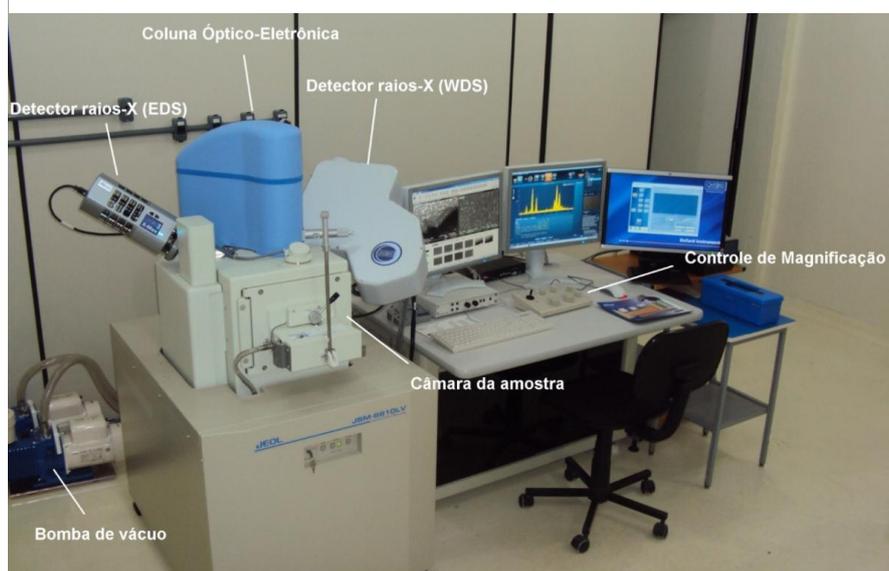
Uma amostra do concentrado magnético de alto campo foi analisada no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFBA utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JEOL JSM 6610LV, equipado com dois espectrômetros de raios-X, EDS e de WDS e um analisador de difração de elétrons retro-espalhados (Figura 26). O MEV proporciona a aquisição de imagens de forma rápida, permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos através de mapas composicionais de elementos desejados.

Seções polidas do concentrado magnético de alto campo foram preparadas para análise pontual utilizando-se Microsonda Eletrônica (EPMA) JEOL modelo JXA-8900 RL com sistema de espectrometria de energia dispersiva (EDS) e de espectrometria de comprimento de onda dispersivo (WDS) do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG (Figura 27) e a microsonda eletrônica do Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília, UNB, modelo CAMECA SX50 com 4 espectrômetros WDS e um EDS KeveX. Utilizando a microsonda eletrônica é possível identificar e quantificar elementos químicos em um mineral de forma rápida permitindo uma correlação entre a composição química e morfológica.

A caracterização térmica do concentrado magnético de alto campo foi feita por análise termogravimétrica em atmosfera inerte. Foi utilizada uma massa inicial de 9,20 mg e a temperatura definida entre 30 e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Além da análise termogravimétrica foram feitas imagens do concentrado magnético de alto campo após seu aquecimento a 850°C utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

**Figura 26** - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM 6610LV do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMUME) – UFBA.



(Fonte: Instituto de Física – UFBA)

**Figura 27** - Microssonda Eletrônica (EPMA) JEOL modelo JXA-8900 RL Centro de Microscopia da UFMG.



(Fonte: CM-UFMG, 2018)

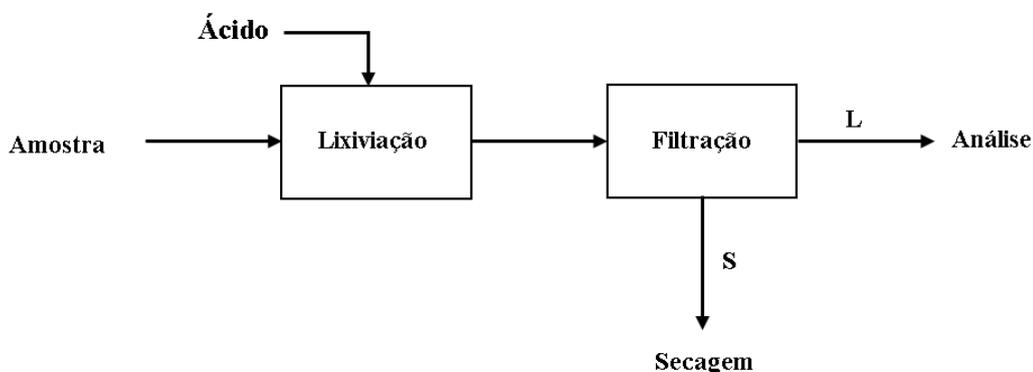
### 4.3 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios de lixiviação do concentrado magnético de alto campo foram executados em etapas distintas. Primeiramente, buscou-se identificar o agente lixiviante que apresentasse melhor dissolução dos elementos terras raras de interesse neste trabalho, sendo esses o cério, lantânio e neodímio, e que apresentasse menor dissolução do ferro, considerado neste trabalho como um contaminante da lixívia utilizada em etapa posterior de extração por solvente dos elementos terras raras mencionados. Nesses testes foram utilizados o ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, uma vez que esses ácidos são indicados na literatura para o tratamento de rochas fosfáticas objetivando a recuperação de elementos terras raras como sub-produto na produção de fertilizantes. Posteriormente foi realizado um estudo para avaliar os parâmetros que influenciam na dissolução dos elementos terras raras utilizando o agente lixiviante que apresentou melhores resultados na primeira etapa.

Os ensaios de lixiviação das amostras foram realizados utilizando-se agentes lixiviantes ácidos grau p.a.

Para todos os ensaios de lixiviação, ao término do tempo de contato, a polpa seguiu diretamente para filtração a vácuo. A fase aquosa foi armazenada em frascos e em seguida foi analisada utilizando ICP-OES após diluição de 1:100 para determinar a recuperação de cério, lantânio e neodímio em cada solução, e o sólido, retido no papel de filtro, foi lavado com água deionizada e disposto em uma estufa para secar. A Figura 28 apresenta o esquema descrito.

**Figura 28** - Esquema dos ensaios de lixiviação utilizando agentes lixiviantes ácidos.



(Fonte: Autoria própria)

### 4.3.1 Lixiviação Ácida do Concentrado Magnético de Alto Campo

Na primeira etapa de lixiviação foram utilizados três agentes lixiviantes distintos, em diferentes concentrações. Os ensaios de lixiviação foram realizados em erlenmeyers de vidro, com agitação constante e suficiente para manter as partículas em suspensão, em uma mesa agitadora orbital, com rotação de aproximadamente 14,7 rad/s. Em todos os ensaios foram utilizados 5 g do concentrado magnético de alto campo e 25 g de solução aquosa, obtendo, assim, uma concentração de sólidos igual a 16,6% de acordo com a Equação 4.1:

$$C_w = 100 \cdot \frac{m_s}{(m_s + m_l)} \quad (4.1)$$

sendo  $C_w$  a porcentagem de sólidos;  $m_s$  a massa de sólidos e  $m_l$  a massa de solução aquosa.

Os ensaios foram feitos para 24 h de contato com soluções de ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico em diferentes concentrações e à temperatura ambiente. A concentração de ácido clorídrico variou de 5 a 30%; a concentração de ácido nítrico variou de 20 a 65% e a concentração de ácido sulfúrico variou de 10 a 50%. Após os ensaios de lixiviação foi realizada a filtração para separar a fase aquosa da fase sólida e as soluções aquosas foram analisadas utilizando espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), após diluição de 1:100, para determinar a recuperação de cério, lantânio, neodímio e ferro em cada solução. A Tabela 10 apresenta as concentrações de ácido utilizadas nos ensaios de lixiviação utilizando agentes lixiviantes ácidos.

**Tabela 10** - Concentrações de ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico utilizadas nos ensaios de lixiviação.

Ácido	Concentração (%)
HCl	5; 10; 15; 20; 25 e 30
HNO <sub>3</sub>	20; 30; 40; 50 e 65
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10; 30 e 50

(Fonte: Autoria própria)

### 4.3.2 Lixiviação Nítrica do Concentrado Magnético de Alto Campo

Após a os ensaios lixiviação utilizando diferentes agentes lixiviantes, foi identificado que o ácido nítrico na concentração de 50% apresentou melhores resultados na dissolução dos elementos terras raras de interesse. Com base nos resultados foram realizados ensaios utilizando-se este ácido fazendo variar a temperatura (T), o tempo (t) e a porcentagem de sólidos ( $C_w$ ), calculada a partir da Equação 4.1.

No ensaio feito à temperatura ambiente e à 60°C a massa de sólidos foi fixada em 50 g e o tempo de contato foi de 2 h. O ensaio à temperatura de 60°C foi realizado utilizando-se um banho termostático com circulação e ambos os testes foram realizados em béqueres com agitação feita com o auxílio de um agitador mecânico.

Nos ensaios feitos variando-se o tempo de 0,5 a 72 horas, a massa de sólidos utilizada foi de 10 g e a massa de solução aquosa utilizada foi de 50 g. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, em erlenmeyers de vidro e com agitação constante e suficiente para manter as partículas em suspensão, em uma mesa agitadora orbital, com rotação de aproximadamente 14,7 rad/s. O resíduo da lixiviação feita em 24 horas foi analisado no ACTLABS e também submetido à difração de raio-X.

Nos ensaios feitos variando a porcentagem de sólidos de 10 a 50%, a massa de sólidos foi fixada em 40 g, os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers de vidro, com agitação constante e suficiente para manter as partículas em suspensão, em uma mesa agitadora orbital, com rotação de aproximadamente 14,7 rad/s.

### 4.3.3 Lixiviação do Minério, Concentrado Fosfático e Rejeito de Baixo/Médio Campo

Além do concentrado magnético de alto campo, foi feita também a lixiviação do minério (rocha fosfática), do concentrado fosfático e do concentrado magnético de baixo/médio campo. Esses testes de lixiviação foram realizados em erlenmeyers de vidro, com agitação constante e suficiente para manter as partículas em suspensão, em mesa agitadora orbital, com rotação de aproximadamente 14,7 rad/s. Foram utilizados os ácidos nítrico e clorídrico, nas concentrações de 50 e 30% respectivamente. Em todos os testes foram utilizados 10 g de sólido e 50 g de solução aquosa, obtendo-se assim uma concentração de sólidos de 16,6%. Os testes foram feitos

para 24 h de contato. Após os ensaios de lixiviação foi realizada a filtração para separar a fase aquosa da fase sólida e as soluções aquosas foram analisadas utilizando espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), após diluição de 1:100, para determinar a recuperação de cério, lantânio e neodímio em cada solução.

Uma amostra do minério de 30g foi submetida a quatro etapas sucessivas de lixiviação utilizando ácido nítrico concentrado a uma temperatura de 60°C, porcentagem de sólidos de aproximadamente 30%, sendo cada etapa com duração de 4 horas e agitação manual e ocasional. Em seguida foi realizada filtração a vácuo e secagem do sólido. Este sólido foi enviado para análise no ACTLABS para determinar os teores de cério, lantânio e neodímio.

#### 4.3.4 Cálculo da Recuperação de Cério, Lantânio e Neodímio

O cálculo da recuperação dos elementos terras raras de interesse (cério, lantânio e neodímio) foram feitos de acordo com as Equações 4.2 e 4.3:

$$m_{Ln_s} = m_s \cdot c_{Ln_s} \quad (4.2)$$

$$[Ln]_L = \frac{m_{Ln_s}}{m_l} \quad (4.3)$$

sendo Ln o elemento de interesse,  $m_s$  a massa de sólido,  $m_{Ln_s}$  a massa do elemento de interesse no sólido,  $c_{Ln_s}$  o teor do elemento no sólido,  $[Ln]_L$  a concentração do elemento no líquido e  $m_l$  a massa do líquido.

#### 4.3.5 Materiais Utilizados na Lixiviação e Separação Sólido-Líquido

- Ácido Sulfúrico, 98% p/p;
- Ácido clorídrico, 37% p/p;
- Ácido nítrico, 65% p/p;
- Balão volumétrico de 250 mL;

- Béquer de vidro de 500 mL;
- Erlenmeyer de vidro de 125 mL;
- Mesa Agitadora Orbital com Timer NT 155, Nova Tecnica;
- Funil de Buchner em Porcelana de 125 mm;
- Kitassato de 1 L;
- Papel Filtro Quant. F. Azul 125mm J PROLAB;
- Bomba de vácuo;
- Água deionizada.
- Banho termostático com circulação;
- Agitador mecânico.

#### 4.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DO FERRO

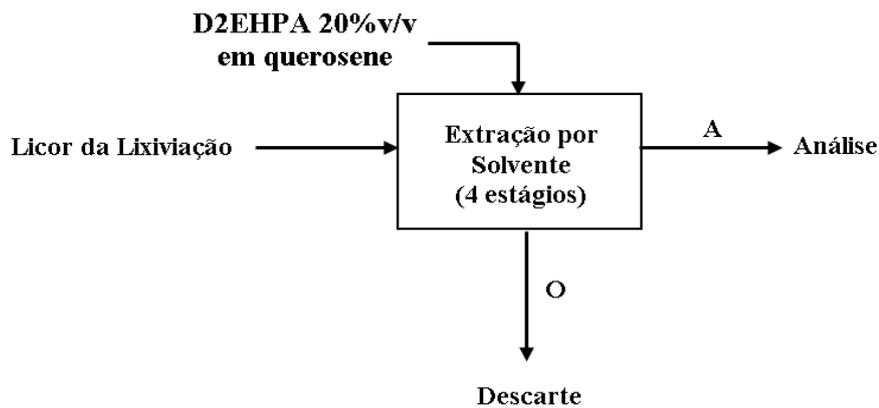
Depois de analisados os resultados dos ensaios de lixiviação, as soluções aquosas de ácido nítrico na concentração de 50% e de ácido clorídrico na concentração de 30% foram analisadas utilizando espectrofotometria de absorção atômica (AAS) para determinar a concentração de ferro em cada solução. Essas soluções foram utilizadas para realização da extração por solvente do ferro utilizando D2EHPA em querosene alifático.

Os ensaios de extração por solvente do ferro foram realizados utilizando como extratante o D2EHPA em querosene alifático, na proporção de 20% de extratante no diluente, em 4 estágios de extração consecutivos, sempre mantendo a razão unitária entre os volumes das fases aquosa e orgânica ( $A/O = 1$ ). Esses ensaios foram realizados em temperatura ambiente em tubos de centrífuga de vidro de 10 mL.

Inicialmente, em cada tubo de centrífuga foi adicionada uma alíquota de 5 mL de solução orgânica de D2EHPA diluída em querosene alifático e em seguida foi adicionado 5 mL de solução aquosa. Em cada estágio de extração as fases foram colocadas em contato por 15 min com agitação manual e, em seguida foram deixadas em repouso por 5 minutos para obter a separação das fases. Alíquotas das soluções em cada estágio de extração foram coletadas,

utilizando uma seringa de 1 mL e escalpe de 15 cm, para análise utilizando AAS após diluição de 1:100. As concentrações na fase orgânica foram estimadas por balanço de massa a partir das concentrações obtidas na análise da fase aquosa. A Figura 29 apresenta o esquema simplificado dos ensaios de extração por solvente do ferro.

**Figura 29** – Esquema simplificado dos ensaios de extração por solvente do ferro utilizando D2EHPA 20% v/v em querosene alifático comercial.



(Fonte: Autoria própria)

#### 4.5 CURVA DE EXTRAÇÃO DO LANTÂNIO

Uma solução aquosa com 1000 mg/L de lantânio foi preparada utilizando-se água deionizada e cloreto de lantânio III hepta hidratado PA (Merck). Em seguida, essa solução foi dividida em cinco béqueres, contendo em cada béquer uma alíquota de 50 mL. O pH de cada solução foi ajustado em 1,08, 1,50, 2,15, 2,59 e 3,02 utilizando hidróxido de sódio P.A.-A.C.S. (SYNTH). A solução orgânica com n-hexano como diluente foi preparada misturando-se 30% v/v de CYANEX 572 com n-hexano P.A.-A.C.S 99% (Merck) e a solução orgânica com querosene alifático como diluente foi preparada misturando-se 30% v/v de CYANEX 572 com querosene alifático comercial.

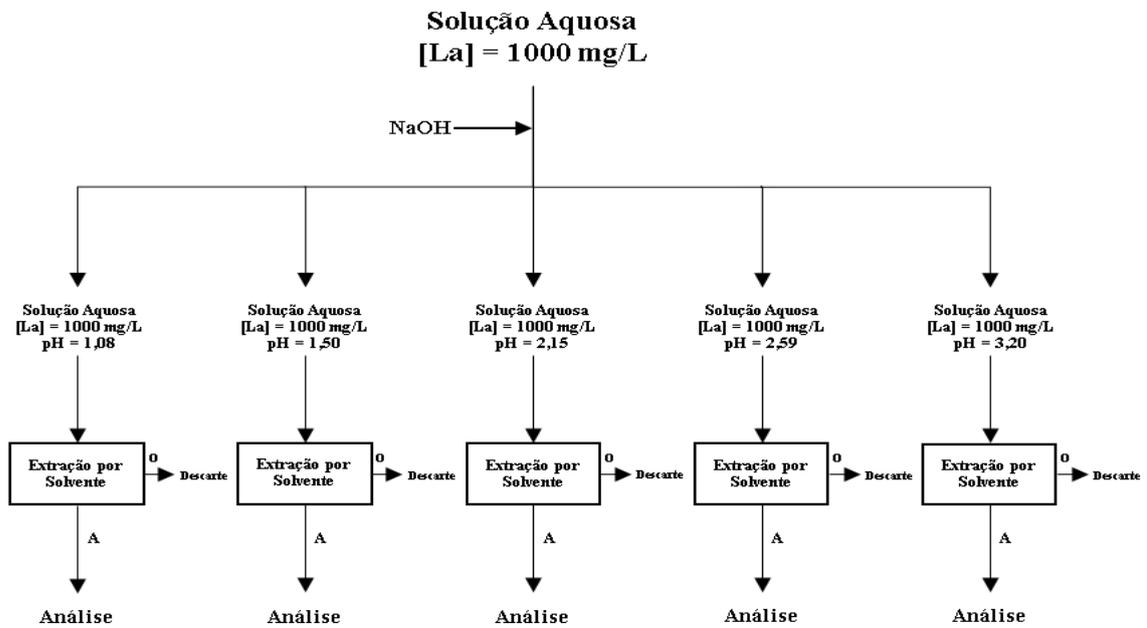
Os ensaios de extração por solvente de lantânio foram realizados em temperatura ambiente com tubos de centrífuga de vidro de 10 mL. Nestes ensaios foi adicionada uma alíquota de 4 mL de solução orgânica de CYANEX 572 30% v/v diluída em n-hexano ou querosene em cinco tubos de centrífuga. Em seguida, foi adicionado em cada tubo de centrífuga uma alíquota de 4 mL de solução aquosa com distintos valores de pH acima mencionados, a fim de manter a proporção A/O igual a um. As fases foram colocadas em contato por 15 minutos com agitação manual e, em seguida, foram deixadas em repouso por 5 minutos para obter a separação das fases (Figura 30). Alíquotas da solução aquosa para cada valor de pH foram coletadas para análise usando espectrofotometria de absorção atômica (AAS). As concentrações na fase orgânica foram estimadas por balanço de massa a partir das concentrações obtidas na análise da fase aquosa.

#### 4.6 MATERIAIS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DO FERRO E DO LANTÂNIO:

- D2EHPA (ácido de-2-etil-hexil fosfórico), 97% p/p;
- Querosene alifático comercial;
- Balão volumétrico de 100 mL;
- Tubo de centrífuga de vidro de 10mL.
- Seringa de 1 mL;

- Escalpe de 14 cm.
- Cloreto de lantânio III hepta hidratado PA, 98% (Merk);
- Balão volumétrico de 1L;
- Querosene alifático comercial;
- Hidróxido de sódio P.A.-A.C.S., 100% (SYNTH);
- CYANEX 572 (CYTEC);
- Medidor de pH;

**Figura 30** - Esquema simplificado dos ensaios de extração por solvente do lantânio a partir de solução sintética de  $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  utilizando CYANEX 572.



(Fonte: Autoria própria)

#### 4.7 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO E PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO

A transferência do íon metálico da fase aquosa para uma fase orgânica é medida pelo Coeficiente de Distribuição, D, que é a concentração analítica total da substância na fase orgânica pela sua concentração analítica total na fase aquosa.

$$D = \frac{[Mo]}{[Ma]} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

sendo [Mo] a concentração do metal na fase orgânica e [Ma] a concentração do metal na fase aquosa.

A porcentagem de extração é a medida da transferência da espécie da fase orgânica para a fase aquosa. Pode ser calculado utilizando-se o coeficiente de distribuição (D) e a relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica:

$$\%Ext. = 100 \cdot \frac{c_{a_i} + c_{a_f}}{c_{a_i}} \quad (4.5)$$

sendo %EXT a porcentagem de extração,  $c_{a_i}$  o a concentração inicial na fase aquosa e  $c_{a_f}$  a concentração final na fase aquosa.

---

# CAPÍTULO 5

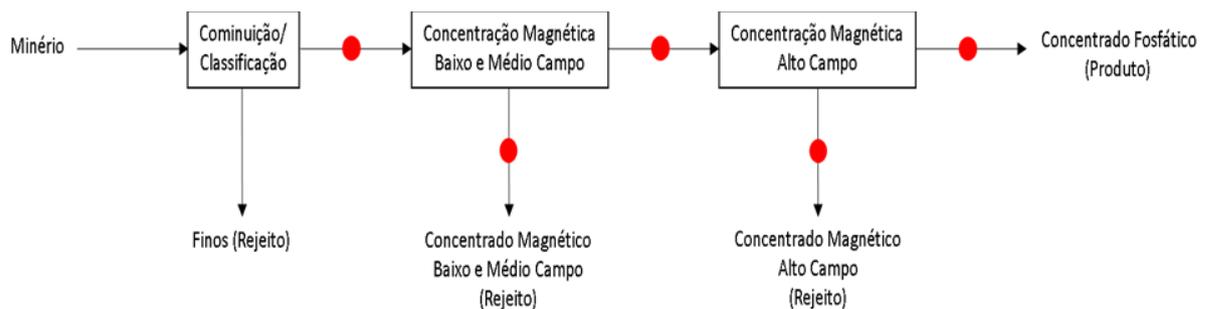
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Figura 31 apresenta os pontos onde as amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas na usina da Galvani.

**Figura 31** - Esquema simplificado do processo de beneficiamento da Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani (BA), indicando os pontos onde as amostras foram coletadas.

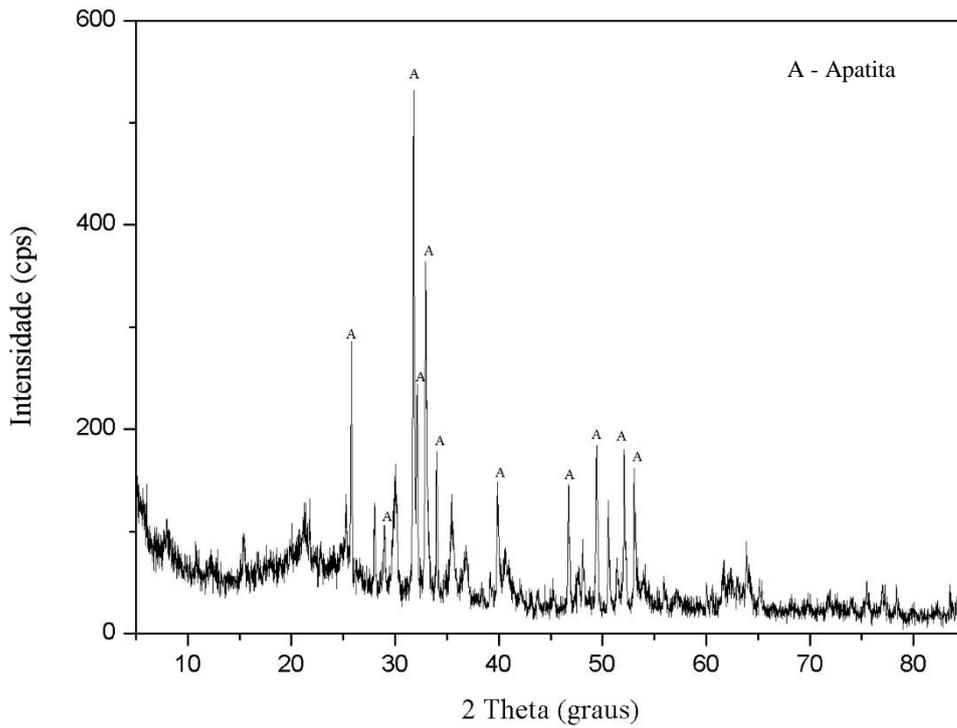
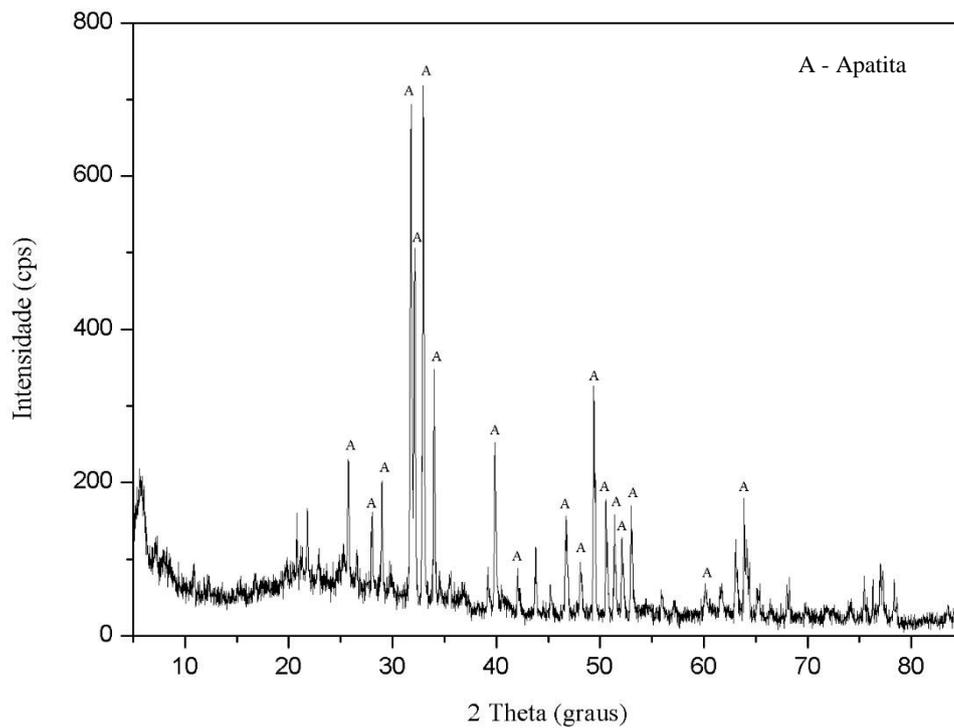


(Fonte: Autoria própria)

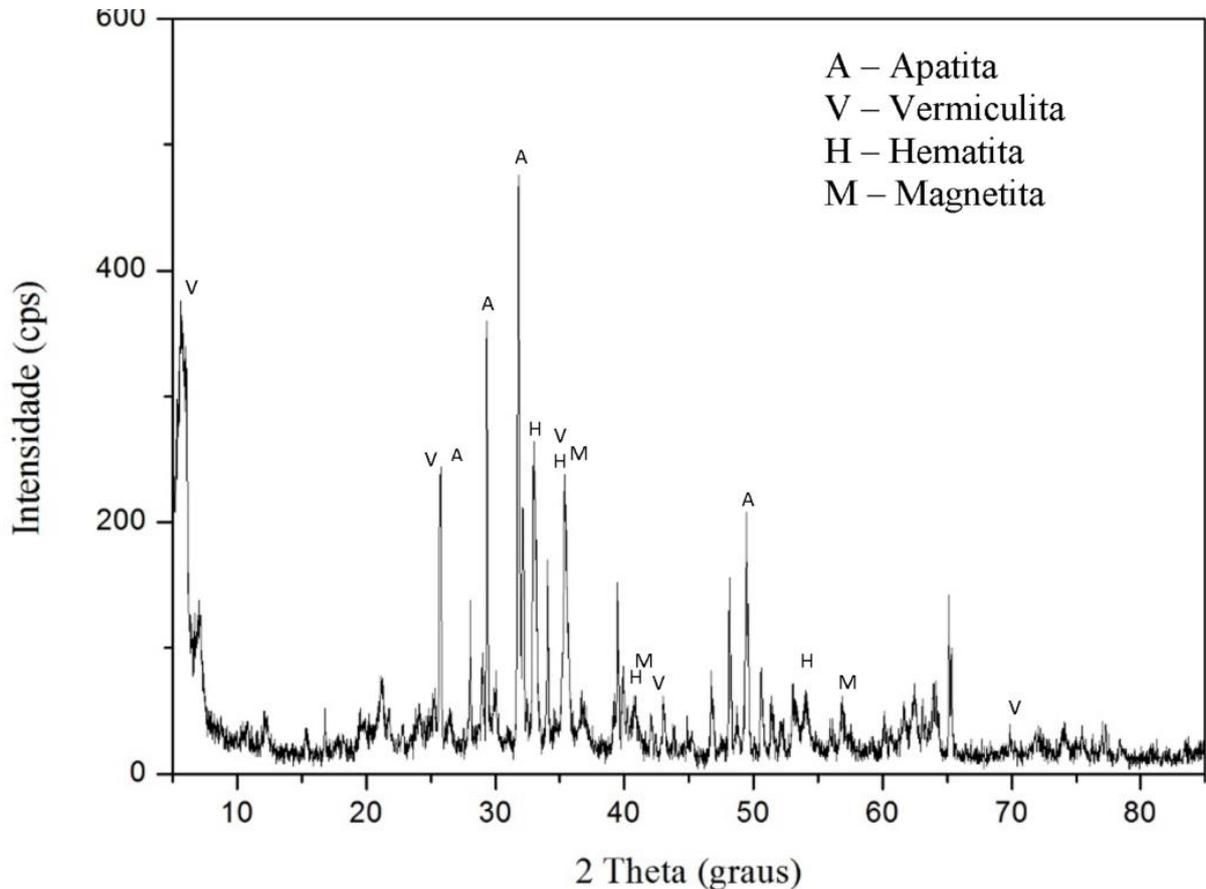
A Figura 32 e a Figura 33 apresentam os difratogramas do minério e do concentrado fosfático da Unidade de Mineração de Angico dos Dias (BA), respectivamente. Nas duas amostras é possível perceber a presença majoritária da apatita (flúor-apatita e hidróxi-apatita) ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ ) na composição. De acordo com Lopes Júnior e Alcover Neto (1999), análises por DRX do minério apresentaram predominância de apatita e quartzo, seguidos por

caolinitas, fosfatos de alumínio e goethita, enquanto a fração magnética apresenta feldspatos, ilmenita, magnetita e hematita.

A Figura 34 apresenta o difratograma do concentrado magnético de baixo/médio campo da Unidade de Mineração de Angico dos Dias - Galvani (BA), no qual pode ser identificada a presença da flúorapatita, vermiculita, hematita e magnetita. Em estudo da aplicação da separação magnética a seco do minério de Angico dos Dias (BA), Ferreira e Monte (1999) afirma que com o aumento da intensidade do campo magnético, há um aumento considerável no teor de  $P_2O_5$  na fração magnética. Essa perda é devido à presença de oxi-hidróxidos de ferro que recobrem a superfície das partículas de apatita. Pereira e Bilal (2012) afirmam que no concentrado fosfático há predominância absoluta da apatita. Esses resultados estão de acordo com os obtidos neste trabalho, uma vez que há presença de apatita em todas as amostras analisadas, resultando na presença de elementos terras raras em todas essas amostras.

**Figura 32** - Difratoograma do minério da Unidade de Mineração de Angico dos Dias- Galvani (BA).**Figura 33** - Difratoograma do concentrado fosfático da Unidade de Mineração de Angico dos Dias- Galvani (BA).

**Figura 34** - Difratoograma do concentrado magnético de baixo/médio campo da Unidade de Mineração de Angico dos Dias - Galvani (BA).

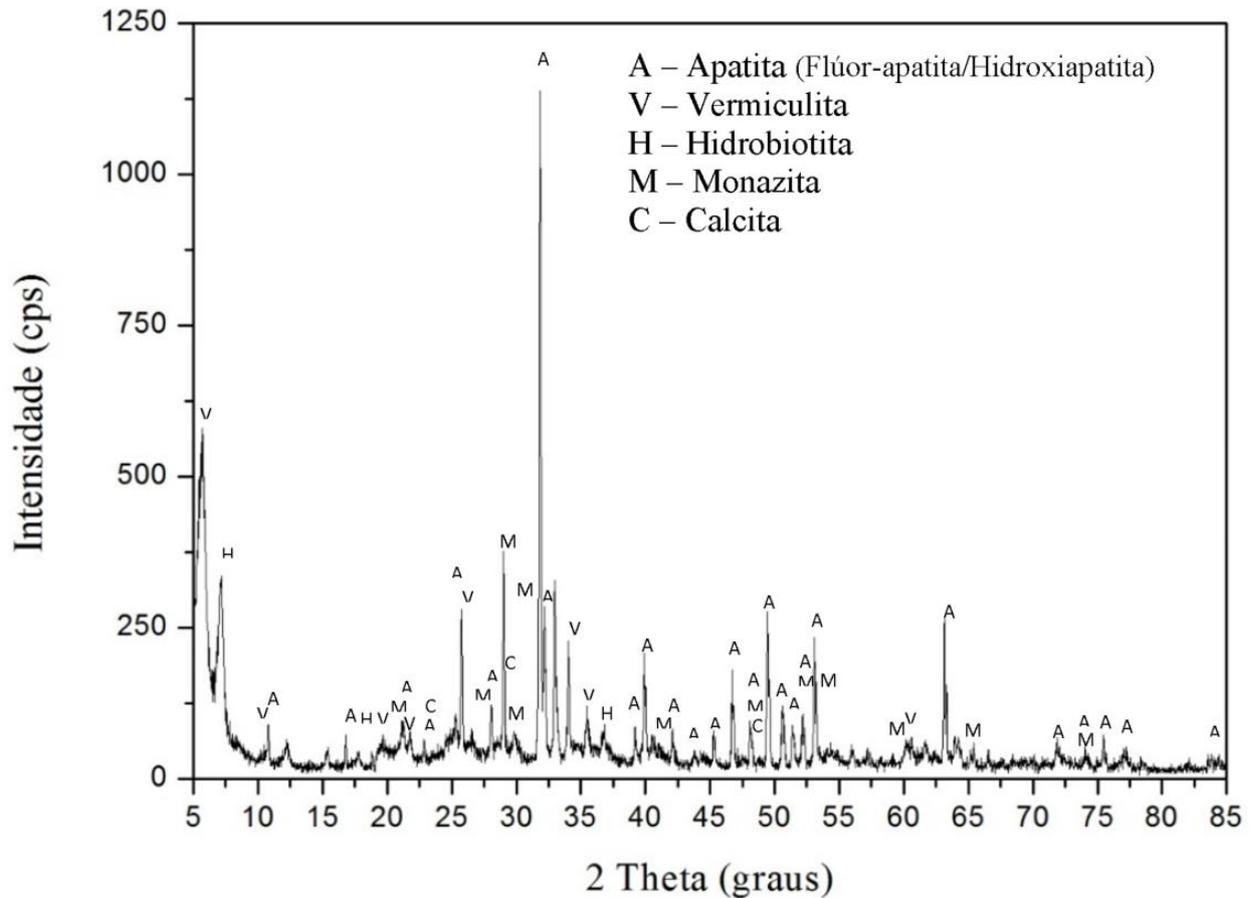


O difratograma do concentrado magnético de alto campo é apresentado na Figura 35. Com os dados obtidos na caracterização mineralógica foi possível identificar como principais constituintes do concentrado magnético de alto campo:

- apatita (flúor-apatita e hidróxi-apatita) ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ );
- hidrobiotita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2 \cdot ((\text{Mg},\text{Fe}^{++},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4 \cdot 10(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}))$ );
- vermiculita ( $\text{Mg},\text{Fe}^{++},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4 \cdot 10(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ );
- calcita ( $\text{CaCO}_3$ );
- monazita ( $(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4$ ,

sendo a vermiculita uma alteração da biotita. Os altos teores de elementos terras raras na amostra é atribuído à presença da hidróxi-apatita, flúor-apatita e devido à presença da monazita, que é um fosfato de tório e terras raras.

**Figura 35** - Difratoograma do concentrado magnético de alto campo da Unidade de Mineração de Angico dos Dias - Galvani (BA)



As análises feitas para determinação da composição química em termos de óxidos dos elementos maiores e menores do minério, concentrado fosfático, concentrado magnético de baixo/médio campo e do concentrado magnético de alto campo podem ser vistas na Tabela 11.

A análise de elementos terras raras, tório, urânio e chumbo do minério, do concentrado fosfático e do concentrado magnético de baixo e médio campo pode ser vista na Tabela 12. Os altos teores de cálcio, ferro, fósforo e alumínio indicam a presença de micas e apatita, minerais encontrados no depósito de Angico dos Dias. A técnica utilizada para esta análise não permite a quantificação do flúor. Pode-se notar o elevado teor de elementos terras raras nas amostras, principalmente de cério, lantânio e neodímio. Esses teores de terras raras são explicados devido à similaridade entre os raios atômicos dos elementos terras raras e do cálcio, fazendo com que os  $ETR^{3+}$  apareçam em substituição isomórfica do  $Ca^{2+}$  e devido a presença da monazita. Observa-se também que nesta amostra os teores de tório e urânio são relativamente baixos, o que é incomum quando há alto teor de elementos terras raras.

**Tabela 11** - Composição química dos elementos maiores e elementos menores das amostras da usina de Angico dos Dias utilizando ICP-MS (%)

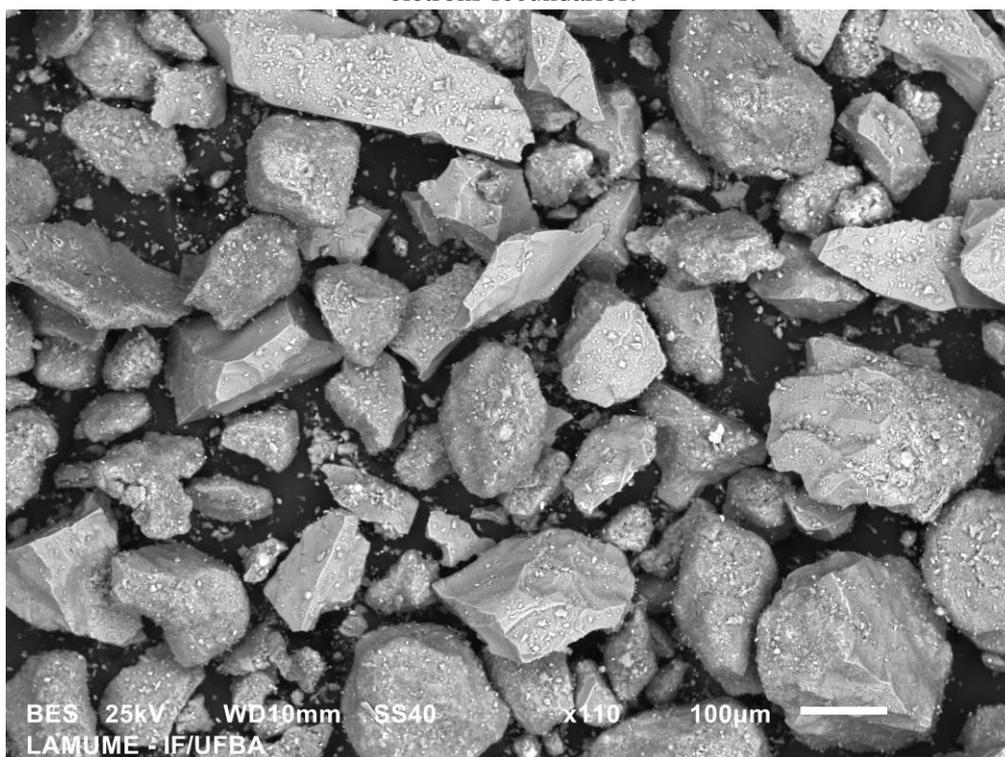
	Minério	Produto	Baixo/Médio Campo	Alto Campo
CaO	28,82	38,1	16,65	25,48
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,68	30,02	12,83	19,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,12	3,9	51,99	12,60
SiO <sub>2</sub>	5,59	11,82	7,38	19,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,57	4,16	3,06	6,81
MgO	0,52	3,36	1,17	4,77
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,33	1,94	0,70
MnO	0,47	0,13	0,39	0,32
K <sub>2</sub> O	0,13	0,8	0,2	1,34
NaO <sub>2</sub>	0,08	0,17	0,06	0,12
F	1,34	2,09	-	-
Cl	0,06	-	-	-
LOI	5,01	4,41	3,25	7,43
Total	98,12	99,29	98,92	98,16

**Tabela 12** - Composição química dos elementos traço das amostras da usina de Angico dos Dias utilizando ICP-MS (mg/kg)

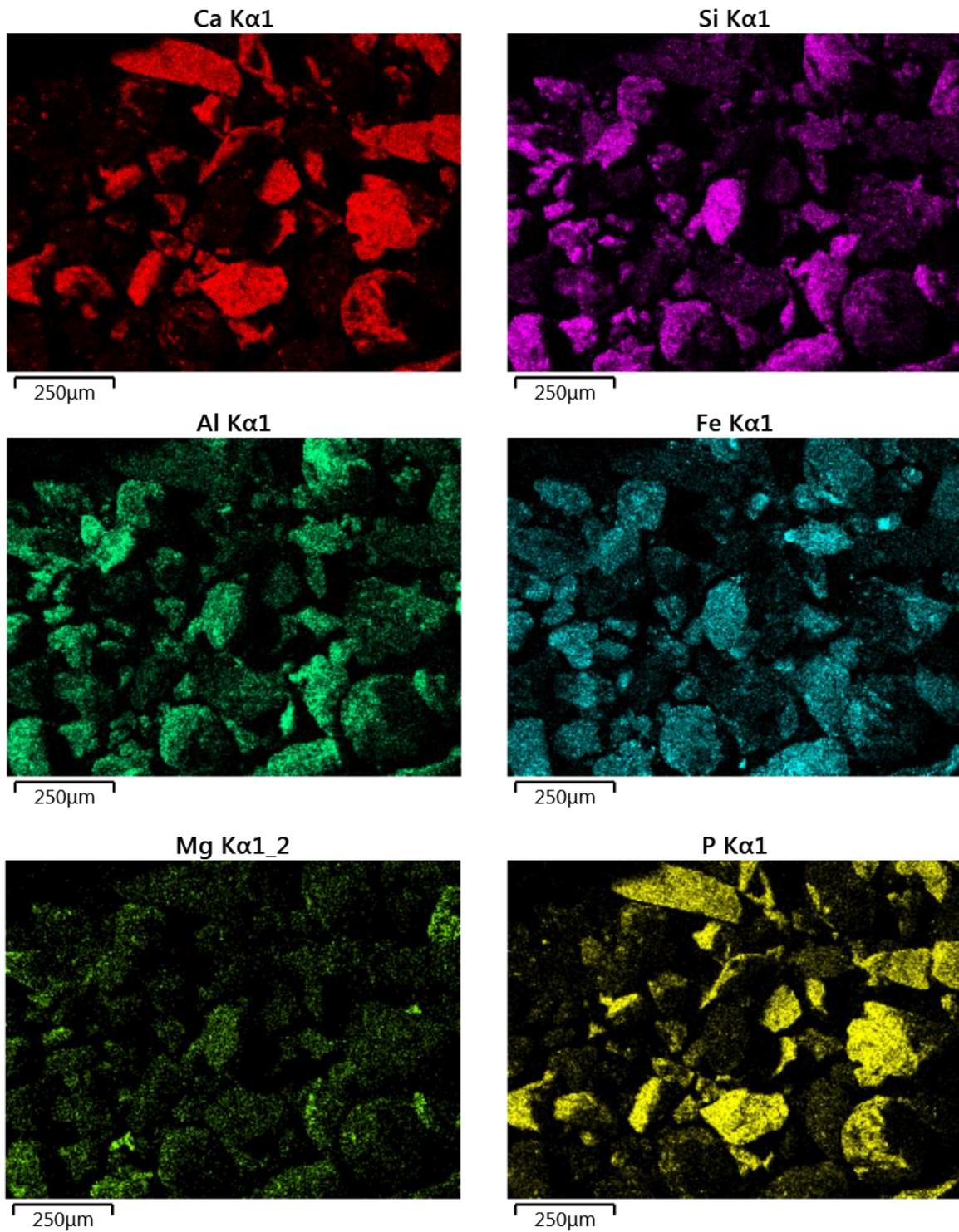
	Minério	Produto	Concentrado Magnético Baixo/Médio Campo	Concentrado Magnético Alto Campo
Sr	8667	8656	3864	5878
Ba	7348	4030	3013	6544
Ce	4030	3440	2120	2670
Nd	1960	1820	1010	1330
La	1910	1520	999	1250
Zr	1575	115	750	667
Zn	490	160	630	350
Pr	486	436	250	328
Sm	308	297	159	214
Y	217	199	119	163
Pb	179	60	91	98
Gd	165	161	87,3	120
Eu	78,6	73,2	40,5	54,7
Dy	59	55	32,3	43,4
Th	36,4	46,1	21,4	31,9
As	27	22	16	23
Hf	20,6	1,3	9,1	9,7
Tb	15,7	15	8,4	10,9
Er	14,4	13	8,6	11,5
Yb	7,5	6,3	4,7	6,1
Ho	7,4	6,8	4,2	5,7
Ag	4,7	-	2,2	1,9
U	4,5	6,6	3,4	4,8
Tm	1,44	1,25	0,9	1,15
Tl	1	0,9	0,9	1
Lu	0,95	0,75	0,62	0,77
Ta	0,6	0,2	0,8	0,9

A Figura 36 e a Figura 37 ilustram imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo e o seu mapeamento, respectivamente, obtidos utilizando o microscópio eletrônico de varredura. Através dessas imagens pode-se observar que os grãos das partículas de amostra possuem, em sua maioria, tamanho inferior a  $350\mu\text{m}$ , sendo que os grãos da apatita apresentam tamanho superior aos da biotita/vermiculita. Através do mapeamento também pode-se observar que a biotita/vermiculita apresenta em sua composição ferro, alumínio e magnésio. O alto teor de ferro pode tornar-se um inconveniente nas operações hidrometalúrgicas devido ao consumo de reagentes e interferência no controle do pH para a realização de etapas subsequentes. A Figura 38 e a Figura 39 também ilustram imagens de partículas e mapeamento do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias.

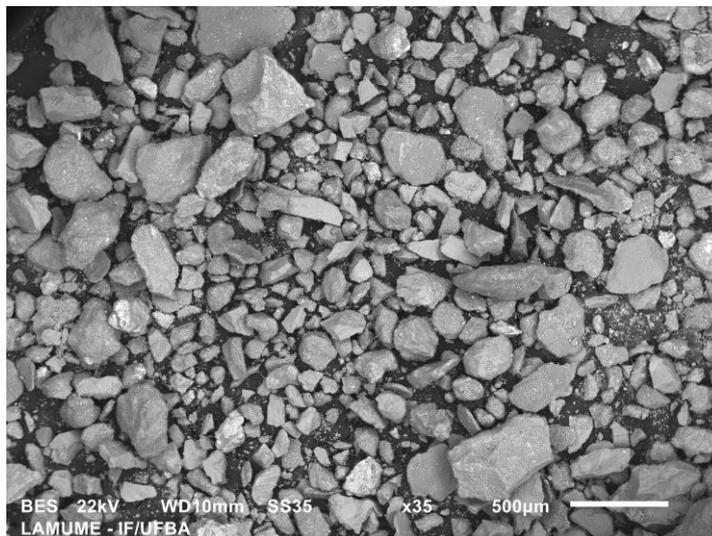
**Figura 36** - Imagem de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida através de microscópio eletrônico de varredura em elétrons secundários.



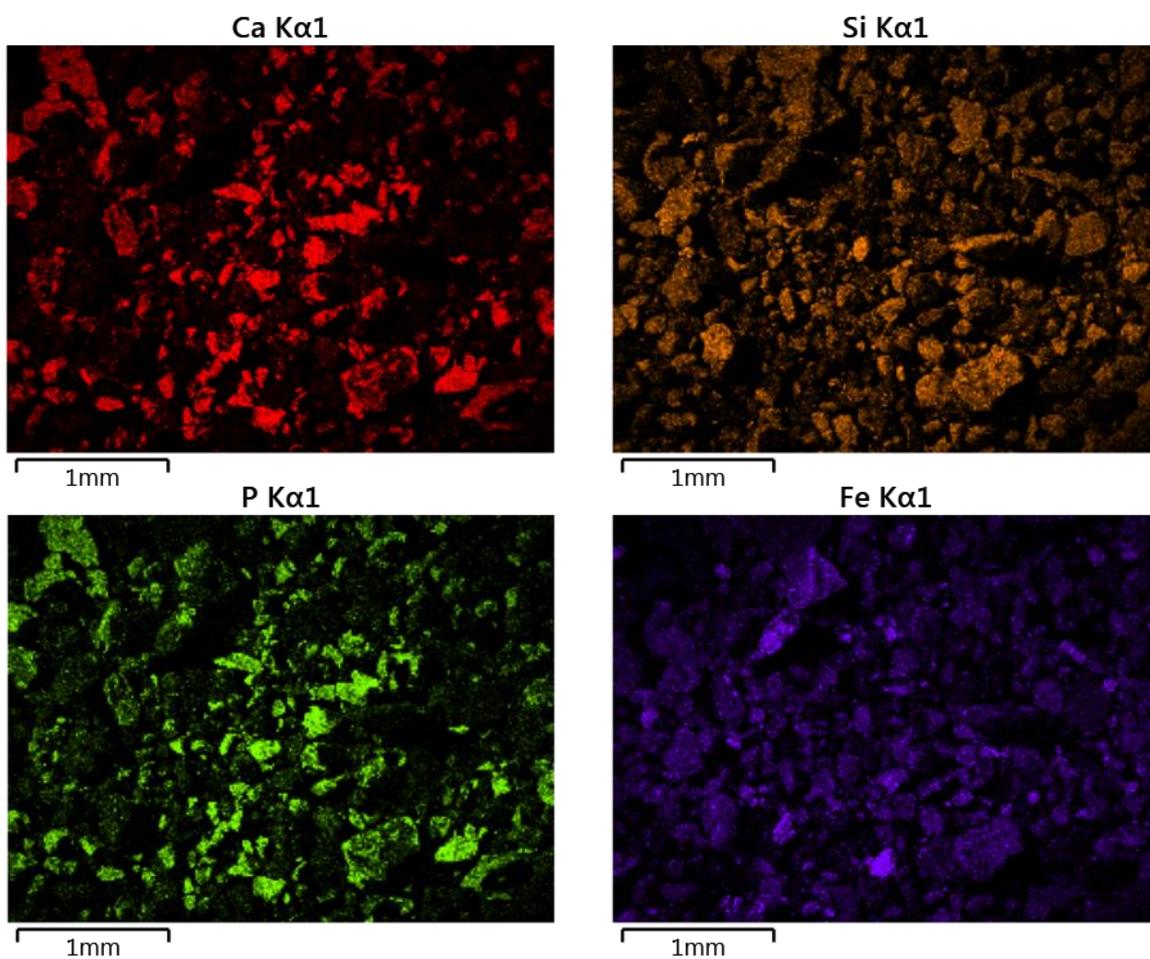
**Figura 37** - Mapeamento Ca (a), Si (b), Al (c), Fe (d), Mg (e) e P (f) de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida através de microscópio eletrônico de varredura.



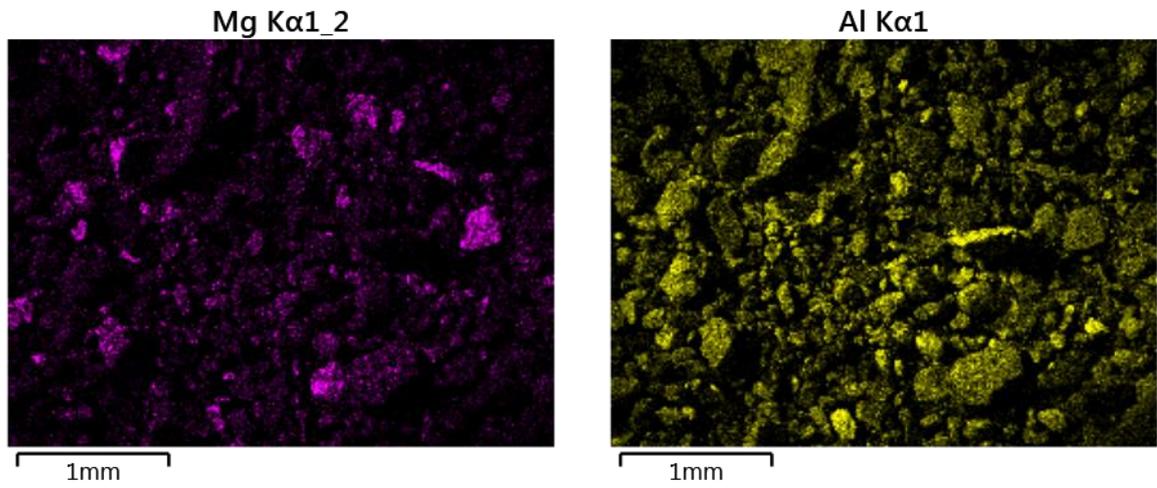
**Figura 38** - Imagem de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida através de microscópio eletrônico de varredura em elétrons secundários.



**Figura 39** - Mapeamento de Ca (a), Si (b), P (c) e Fe (d) de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida através de microscópio eletrônico de varredura (continua).



**Figura 39** – Mapeamento de Mg (e) e Al (f) de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida através de microscópio eletrônico de varredura.

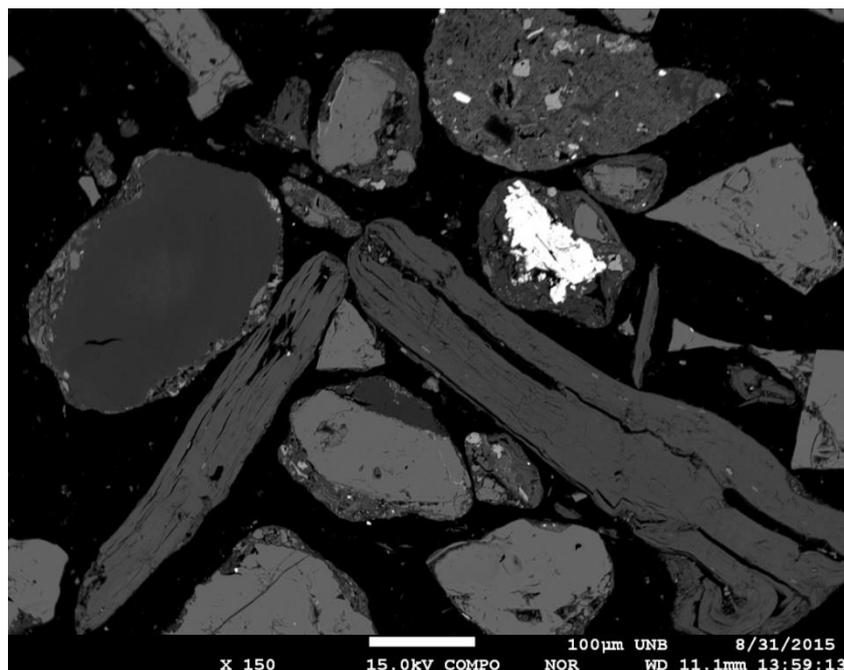


Um estudo mais detalhado do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias foi realizado através do análises feitas utilizando a microsonda eletrônica.

A Figura 40 e a Figura 4 apresentam imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo obtidas através da microsonda eletrônica da UnB, bem como análise da distribuição dos elementos dessas partículas. O resultado do mapeamento indica a presença da apatita, minerais silicatados (mica) contendo alumínio, ferro, magnésio e potássio e da monazita. Essa primeira imagem e mapeamento indicam que o cério, o lantânio e o neodímio encontram-se, na apatita e na monazita.

A Figura 42 e a Figura 44 apresentam a imagem e a análise da distribuição dos elementos de uma partícula do concentrado magnético de alto campo. Nota-se a presença de cério na superfície de uma partícula rica em ferro e silício. Por isso, não é possível afirmar que o cério encontra-se em um grão de apatita ou de monazita, mas, há a possibilidade da presença de cerianita ((Ce, Th)O<sub>2</sub>), um óxido de cério e tório pertencente ao grupo da uraninita. A cerianita é um dos poucos minerais que contém cério tetravalente, é o mineral de cério mais simples que existe e normalmente é encontrado em carbonatitos, associado a minerais do grupo das apatitas, bastinasita, calcita, feldspato, nefelina, magnetita e tremolita.

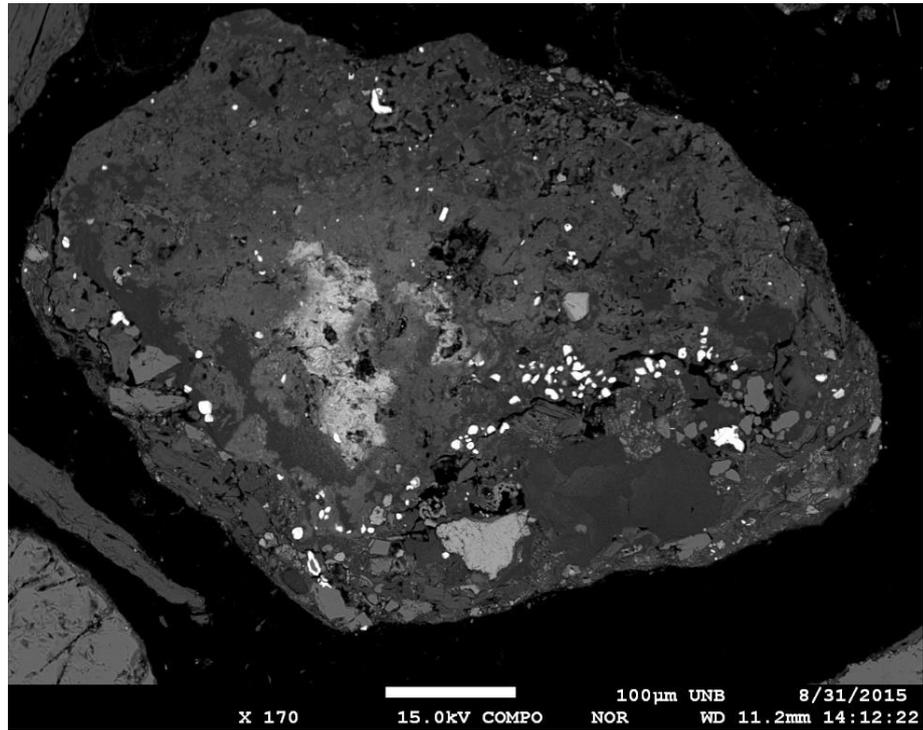
**Figura 40** - Imagem em elétrons retro difundidos do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microsonda.



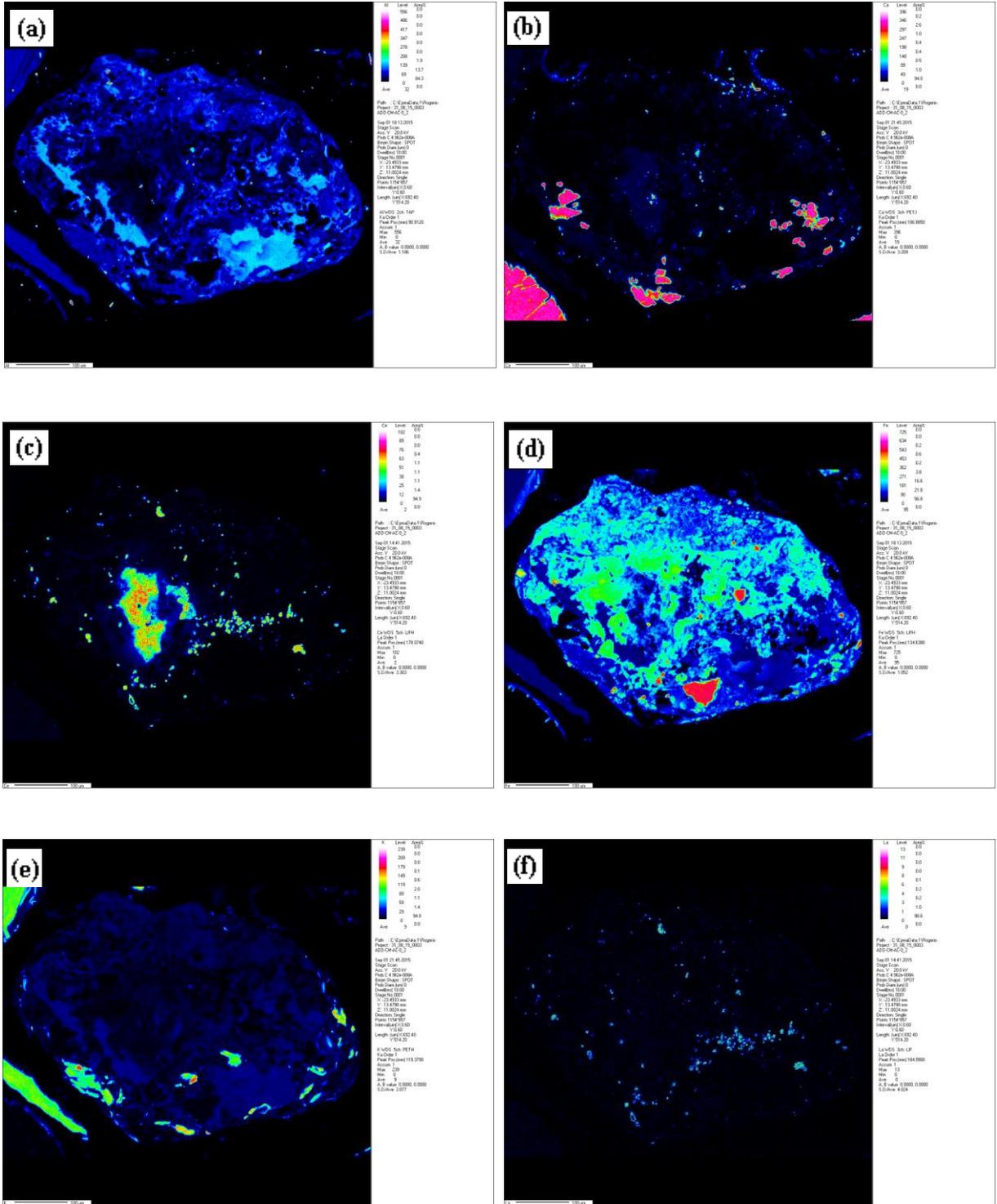




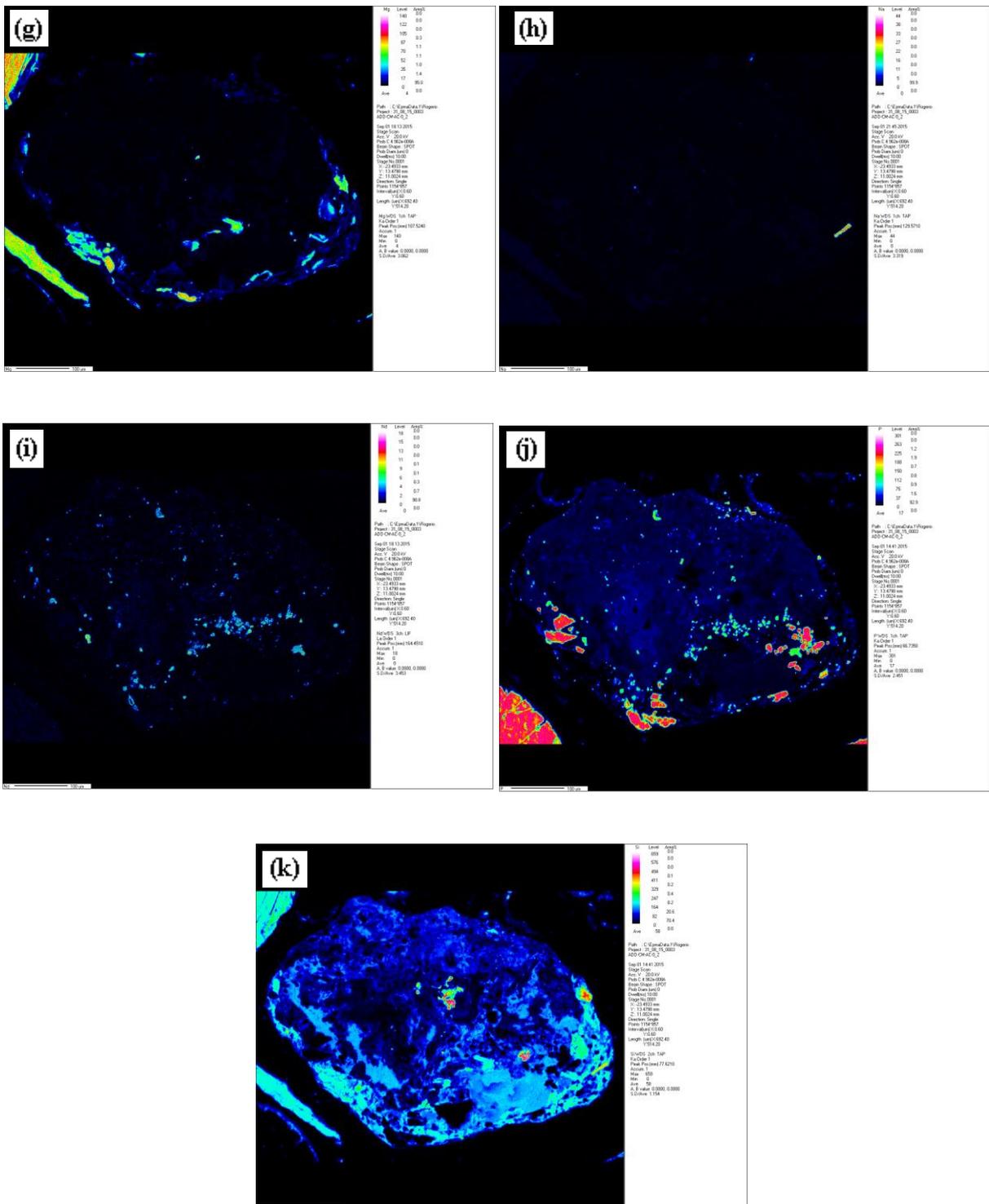
**Figura 42** - Imagem em elétrons retro difundidos do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microsonda.



**Figura 43** - Distribuição dos elementos nas partículas do concentrado magnético de alto campo de Angico dos dias referentes a Figura 42: (a) Al, (b) Ca, (c) Ce, (d) Fe, (e) K, (f), La (continua)

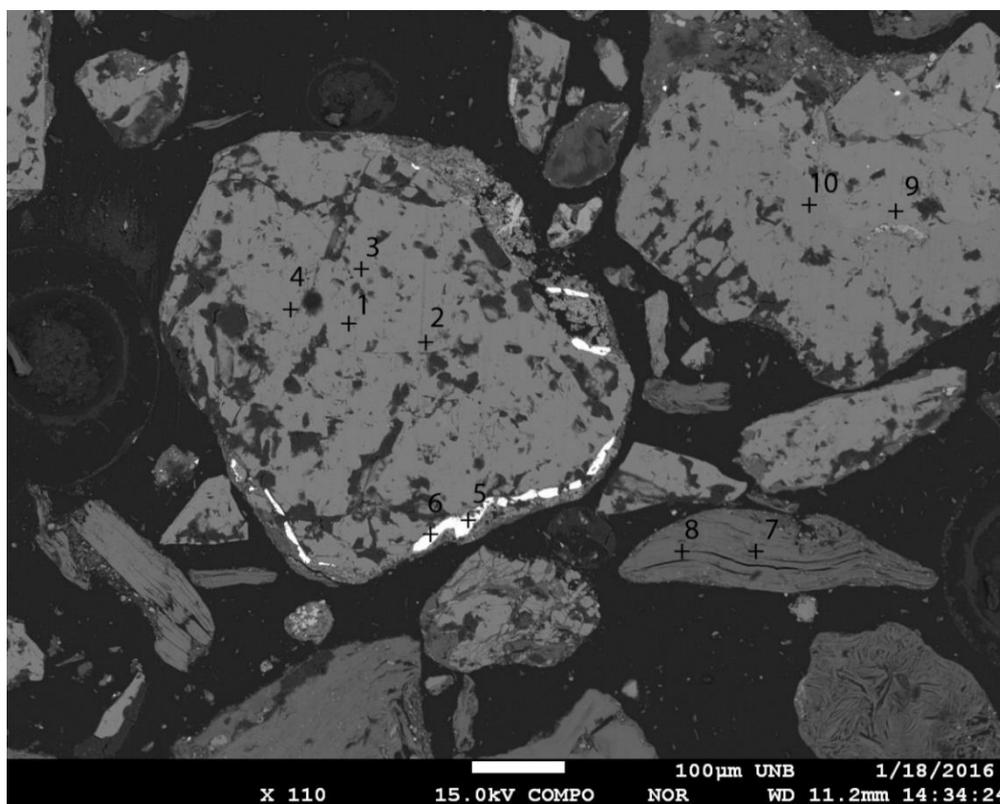


**Figura 42** - Distribuição dos elementos nas partículas do concentrado magnético de alto campo de Angico dos dias referentes a Figura 42: (g) Mg, (h) Na, (i) Nd, (j) P, (k) Si.



Na Figura 44 é possível observar a imagem das partículas do concentrado magnético de alto campo obtida também por microsonda eletrônica. Os pontos analisados mostram que as espécies presentes são a apatita e a biotita/vermiculita. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Silva (1988) e Santos (2001), onde eles identificaram as espécies minerais presentes no minério, indicando os tipos de apatita, sua composição mineralógica e principalmente em que espécies é possível encontrar os elementos terras raras.

**Figura 44** - Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microsonda (UnB) indicando os pontos analisados.



A Tabela 13 apresenta as análises pontuais feitas nas partículas do concentrado magnético de alto campo. Esses resultados mostram que os elementos terras raras estão presentes na apatita, uma vez que esses elementos normalmente aparecem em substituição isomórfica do íon  $\text{Ca}^{2+}$ , como constatado por Santos (2001) quando realizou análise da rocha carbonatítica de Angico dos Dias. Santos (2001) ainda apresentou uma imagem obtida por microscópio eletrônico onde mostra que a monazita pode aparecer como inclusões muito pequenas nos grãos de apatita ou ao redor desses grãos.

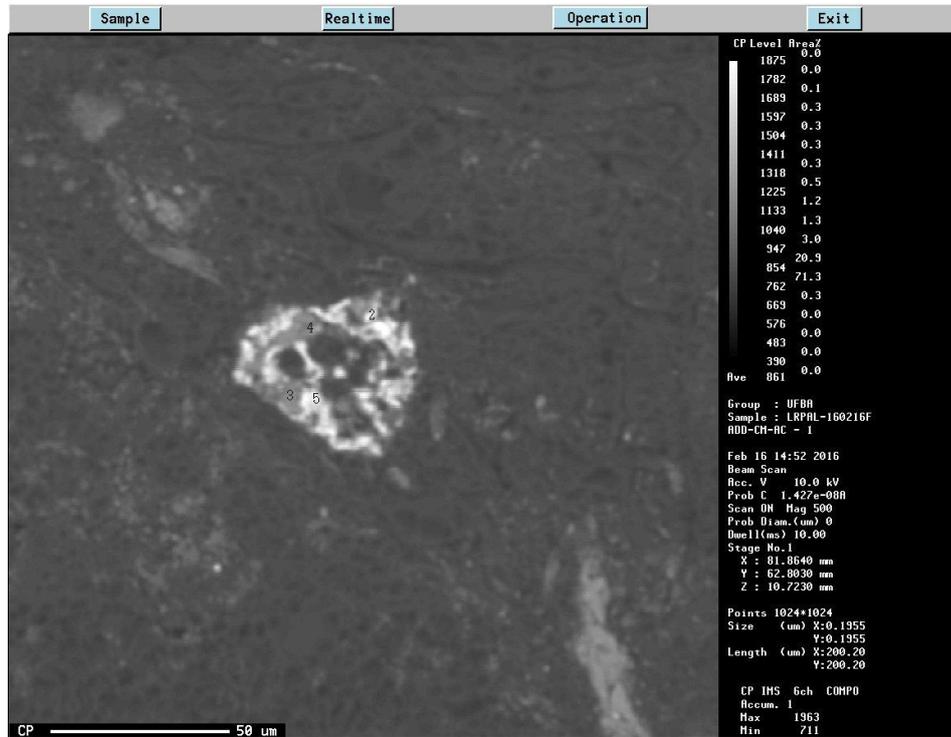
A análise obtida do grão de apatita apresentado na Figura 44, mostra que no concentrado magnético de Angico dos Dias, a monazita também pode ser encontrada como inclusões na apatita.

**Tabela 13** - Composições químicas dos cristais de apatita e mica na amostra investigada (óxidos % peso) referentes aos pontos mostrados na Figura 44.

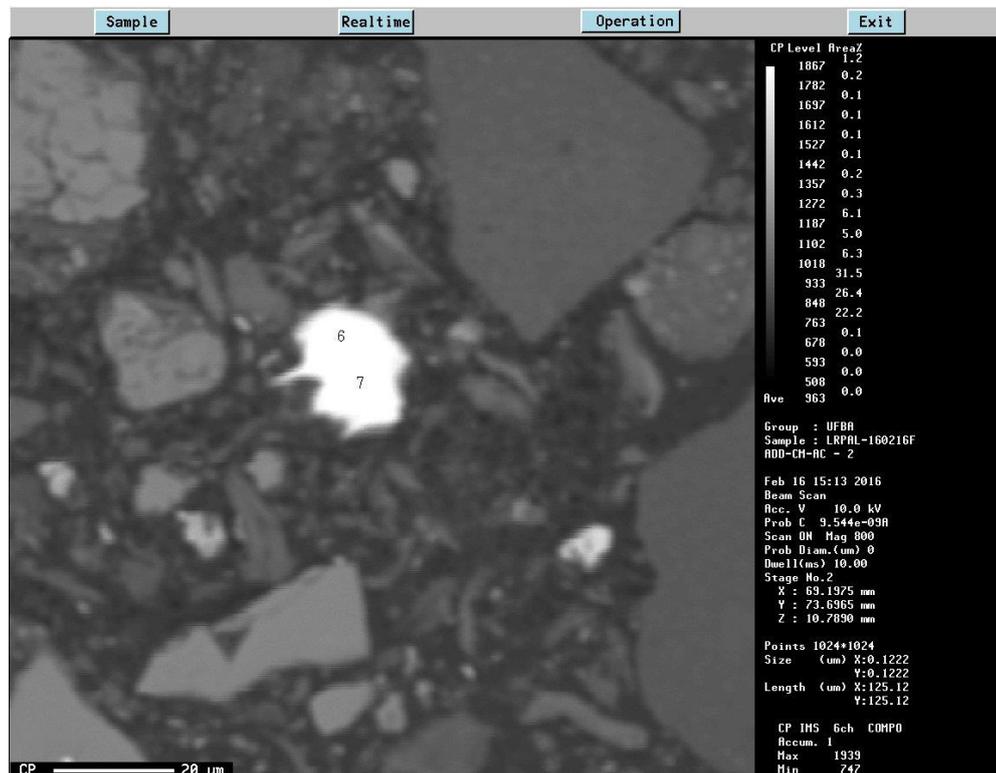
No.	1 (Apatita)	2 (Apatita)	3 (Apatita)	4 (Apatita)	5 (Monazita)	6 (Monazita)	7 (Mica)	8 (Mica)	9 (Apatita)	10 (Apatita)
MgO	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,02	15,05	16,84	0,00	0,06
F	6,10	2,85	3,21	3,61	1,79	1,77	1,34	1,44	3,74	4,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	10,85	11,02	0,00	0,05
SiO <sub>2</sub>	0,14	0,18	0,13	0,18	0,27	0,22	39,93	42,68	0,18	0,03
CaO	52,29	53,82	53,41	53,28	0,29	0,32	1,99	1,50	53,28	55,13
K <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	4,85	5,22	0,00	0,00
Cl	0,00	0,01	0,02	0,01	0,07	0,11	0,02	0,02	0,00	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,88	40,52	40,93	40,60	31,05	31,43	0,13	0,01	40,39	38,46
FeO	0,06	0,05	0,05	0,00	0,19	0,60	14,64	11,97	0,07	0,02
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,16	0,14	0,13	22,89	22,21	0,01	0	0,14	0,00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,78	0,84	0,78	50,00	48,3	0,05	0,10	0,72	0,08
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	0,26	0,25	0,22	7,68	7,83	0	0,01	0,21	0,00

As Figuras 45 a 58 mostram também a imagem das partículas do concentrado magnético de alto campo obtida por microsonda. Os pontos marcados nessas figuras foram analisados e o resultado da composição química nesses pontos encontram-se na Tabela 14. De acordo com os dados desta tabela, foi possível observar que os elementos terras raras encontram-se não só na monazita, como também na estrutura da apatita. De acordo com os teores de cálcio, fósforo e lantanídeos em cada ponto, é possível diferenciar os grãos de monazita e os grãos de apatita. Os pontos 2, 5, 6, 7 e 8 por apresentarem baixo teor de cálcio e teores consideráveis de cério, lantânio e neodímio, são identificados como monazita e os pontos 3, 4 e 9, por apresentarem altos teores de cálcio foram identificados como apatita. De acordo com Verplanck (2017) carbonatitos e algumas rochas ígneas são enriquecidas de elementos terras raras devido a ação de fluidos hidrotermais, sendo que a cristalização tende a ser fluorcarbonatos ou fosfatos. A origem desses elementos terras raras é atribuída à fase tardia do magmatismo hidrotermal da evolução do carbonatito.

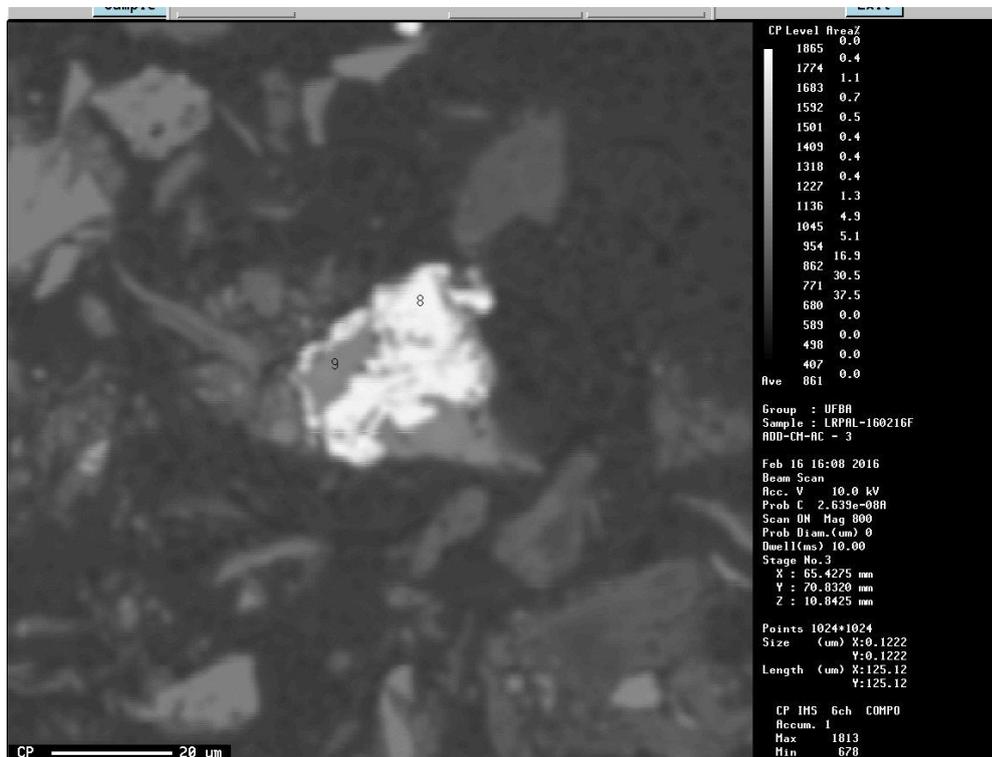
**Figura 45** - Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microsonda (UFMG) indicando os pontos (2, 3 4 e 5) analisados.



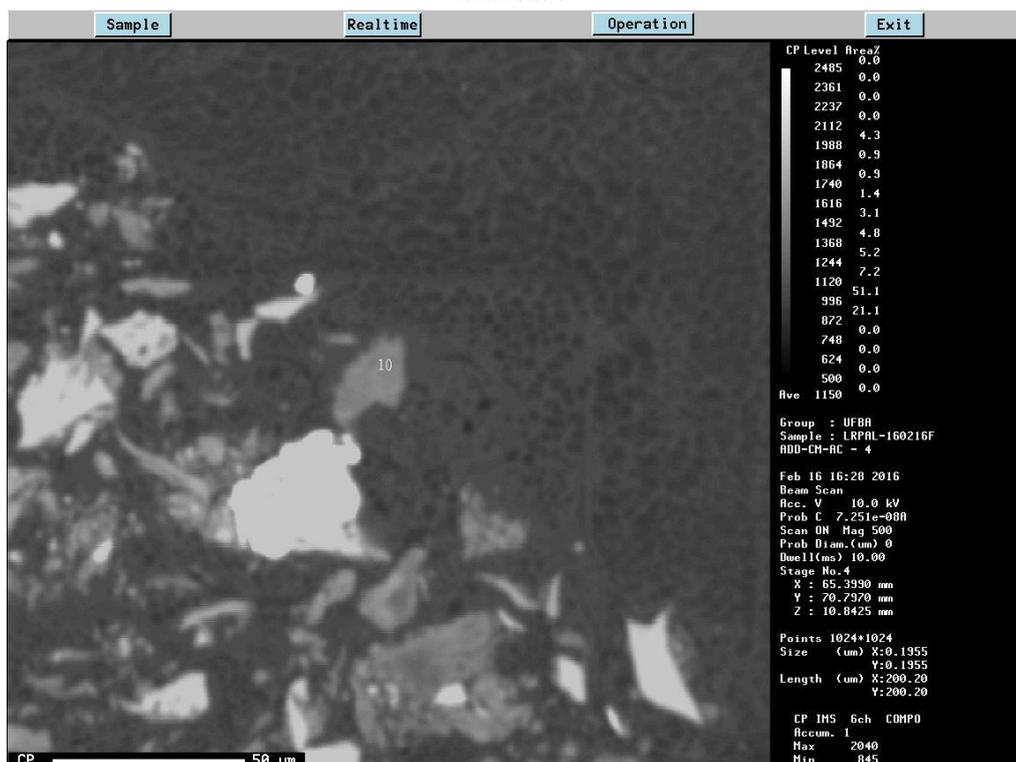
**Figura 46** – Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microsonda (UFMG) indicando os pontos (6 e 7) analisados.



**Figura 47** - Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microssonda (UFMG) indicando os pontos (8 e 9) analisados.



**Figura 48** - Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias obtida por microssonda (UFMG) indicando o ponto (10) analisado.

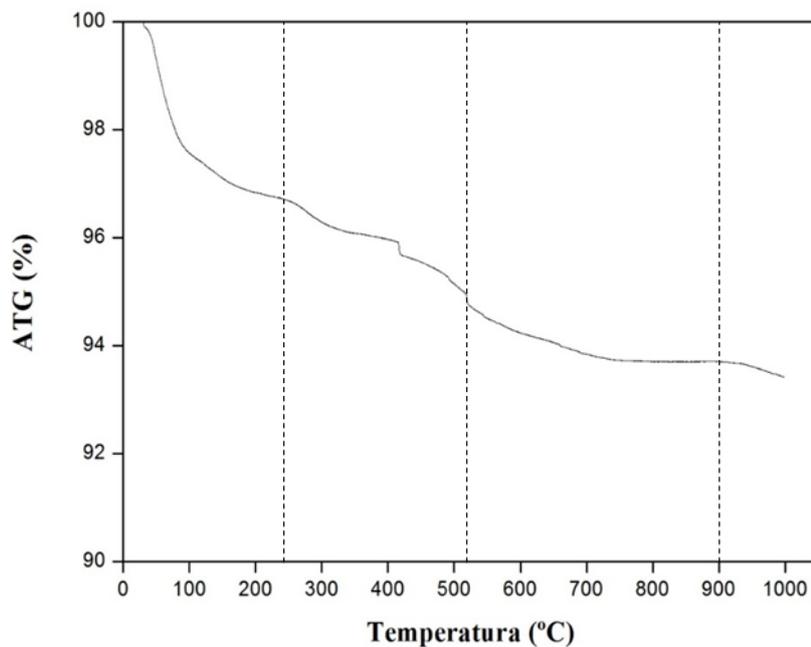


**Tabela 14** - Composições químicas dos cristais de apatita, monazita e mica nos pontos analisados (óxidos % peso) referentes aos pontos mostrados nas Figuras 45 à 48.

No.	2 (Monazita)	3 (Apatita)	4 (Apatita)	5 (Monazita)	6 (Monazita)	7 (Monazita)	8 (Monazita)	9 (Apatita)	10 (Mica)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,21	0,19	0,63	0,11	0,05	0,17	0,17	18,61
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,89	2,83	0,93	27,30	34,46	34,55	33,06	9,12	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,06	42,32	32,82	36,05	33,12	32,04	32,42	42,63	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,52	0,25	0,47	0,57	0,15	0,14	0,89	1,00	49,28
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,82	0,26	0,32	3,95	2,96	3,04	3,88	0,76	0,00
SO <sub>3</sub>	0,04	0,06	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,75	1,02	0,54	16,32	9,62	9,05	14,64	2,73	0,00
ThO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,22	0,03	0,01	0,01
UO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,61	52,88	44,76	1,60	0,23	0,19	0,34	46,11	1,71
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,07	0,24	0,91	0,24	0,03	0,93	0,25	0,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,44	0,63	0,39	13,28	22,73	22,75	15,22	2,53	0,01

O estudo da estabilidade térmica do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias foi feito utilizando análise termogravimétrica (ATG) de 30 a 1000°C, como mostra a Figura 49. O grupo da vermiculita apresenta desidratação em três etapas. A primeira corresponde à água adsorvida na superfície, a segunda corresponde à água absorvida entre as camadas e a terceira ocorre entre 250°C e 300°C e corresponde à água ligada ao cátion que pode ser substituído. A desidroxilação do grupo da vermiculita ocorre na faixa de 450-850°C e é seguida por um pico em aproximadamente 900°C. A hidro-biotita é uma insterestratificação da vermiculita e biotita, entretanto na análise termogravimétrica aparece apenas as curvas da vermiculita.

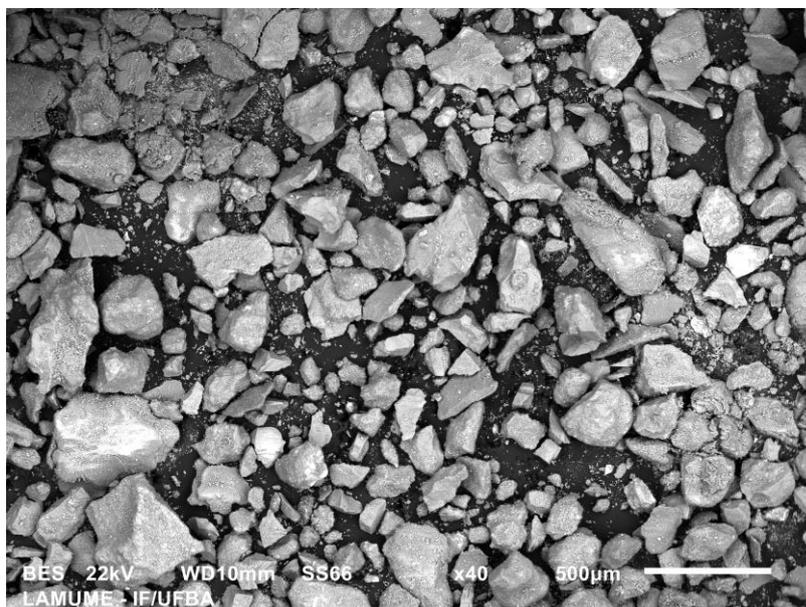
**Figura 49** - Análise Termogravimétrica do concentrado gravimétrico do alto campo da usina de Angico dos Dias.



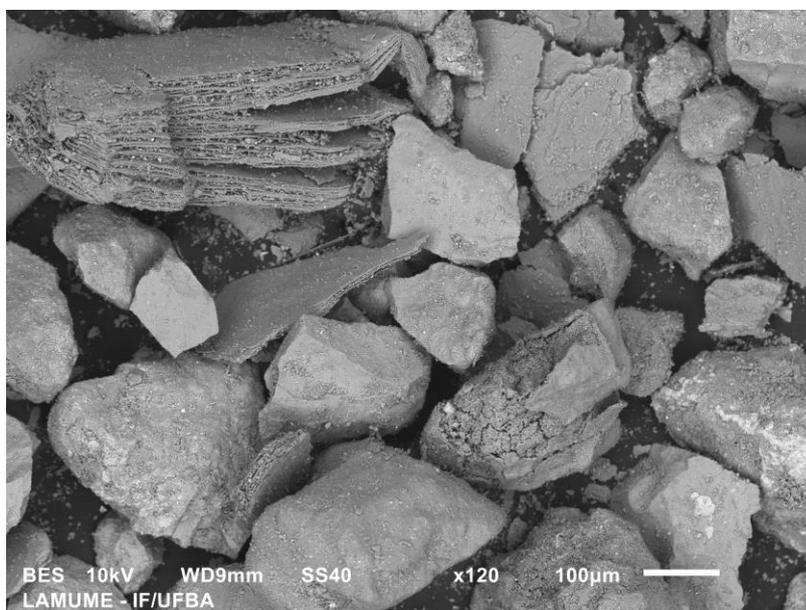
O grupo das rochas fosfáticas apresenta desidratação entre 30°C e 250°C, sendo que em aproximadamente 150°C ocorre a evaporação da água adsorvida na superfície do fosfato. A desidroxilação começa aproximadamente em 300°C, e em aproximadamente 360°C começa a decomposição de alguns íons de carbonato. A rocha fosfática normalmente é estável em temperaturas abaixo de 600°C. A partir desta temperatura começa a decomposição do fosfato. A partir de 900°C começa a decomposição térmica do carbonato de cálcio.

A Figura 50 apresenta imagem do concentrado magnético de alto campo antes do aquecimento e as Figuras 51 e 52 apresentam as imagens do concentrado magnético de alto campo calcinado a 850°C obtidas por um MEV. Nessas imagens podemos observar as camadas abertas da vermiculita após a desidratação e desidroxilação. As vermiculitas são minerais que possuem em sua composição enriquecida de água devido à perda dos álcalis e provém de outras espécies de micas, como a biotita. Todas as vermiculitas possuem a propriedade de folhar-se e curvar-se quando submetidas a altas temperaturas.

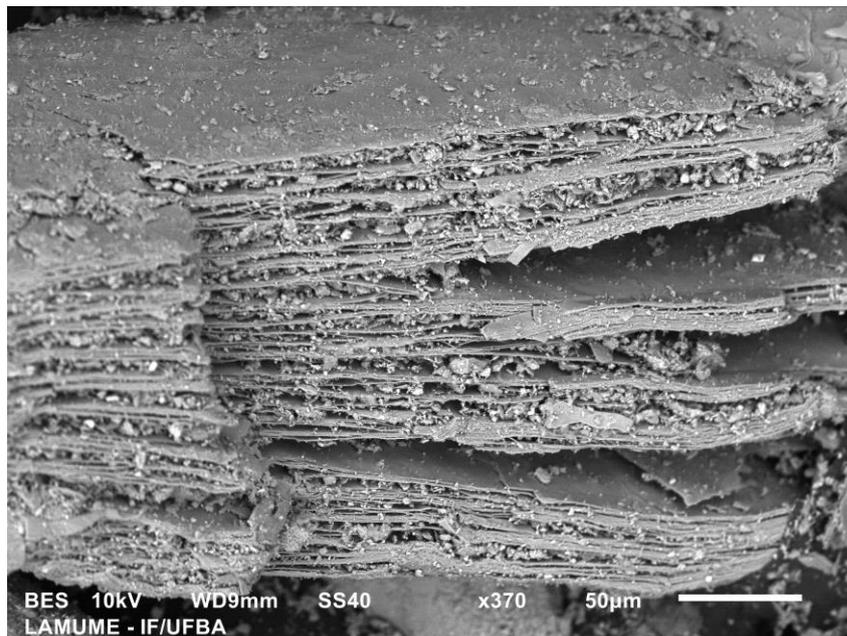
**Figura 50** – Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias aquecido a 850°C obtida por microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 51** – Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias aquecido a 850°C obtida por microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 52** – Imagens de partículas do concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias aquecido a 850°C obtida por microscópio eletrônico de varredura.



Em estudo realizado por Udoudo et al. (2015) para entender a exfoliação de vermiculitas de vários países uma das amostras foi coletada no Brasil, em Goiás, em um depósito situado em um complexo carbonatítico alcalino ultramáfico situado na parte sudoeste do estado, operado pela Brasil Minérios. A vermiculita ocorre com minerais portadores de terras raras e é relatado ter sido formado a partir da alteração da biotita. Nesse estudo foi constatado que a vermiculita proveniente deste depósito também mostra uma remoção rápida de água até cerca de 150°C na primeira etapa de remoção de água, o que representou uma remoção de 12% desta. No segundo estágio de remoção de água, que começa a partir de 150°C e vai até 500°C, há a remoção de cerca de 6% de água relativa à água entre as camadas. Este comportamento é similar ao comportamento do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias. A vermiculita utilizada no estudo de Udoudo et al. apresentou maior quantidade de água em sua estrutura quando comparada com amostras de vermiculita provenientes da Austrália, China e África do Sul.

## 5.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Todos os cálculos feitos nesta seção tomaram como referência os teores de elementos terras raras determinados na caracterização do concentrado magnético de alto campo, sendo os teores de cério, lantânio e neodímio iguais a 2680, 1240 e 1480 mg/kg respectivamente (Quadro A).

### 5.2.1 Lixiviação Ácida do Concentrado Magnético de Alto Campo

A Figura 53 e a Figura 54 apresentam o efeito da concentração do ácido clorídrico e do ácido nítrico na lixiviação do cério, lantânio e neodímio. Pode-se observar que utilizando o ácido clorídrico em baixas concentrações, os lantanídeos não são solubilizados de forma efetiva. No entanto, para concentrações acima de 15%, há uma considerável recuperação desses elementos. Para a concentração de ácido clorídrico na concentração de 5% os valores de concentração de cério e lantânio ficaram abaixo do limite de detecção e para a concentração de ácido clorídrico na concentração de 10% o valor da concentração de lantânio na lixívia ficou abaixo do limite de detecção. Utilizando-se ácido nítrico é possível notar um aumento da recuperação de cério, lantânio e neodímio à medida que a concentração do ácido aumenta. Entretanto, para valores de concentração acima de 50% há uma queda na recuperação.

Os resultados mostram que em temperatura ambiente o ácido clorídrico na concentração de 30% lixivia cerca de 40% de cério, 14% de lantânio e 50% de neodímio e o ácido nítrico na concentração de 50% lixivia cerca de 52% de cério, 23% de lantânio e 66% de neodímio.

Levando-se em conta a caracterização do concentrado magnético de Angico dos dias apresentada anteriormente, pode-se observar que grande parte dos lantanídeos contidos na apatita é lixiviada, entretanto, infere-se que os lantanídeos presentes na monazita não são solubilizados.

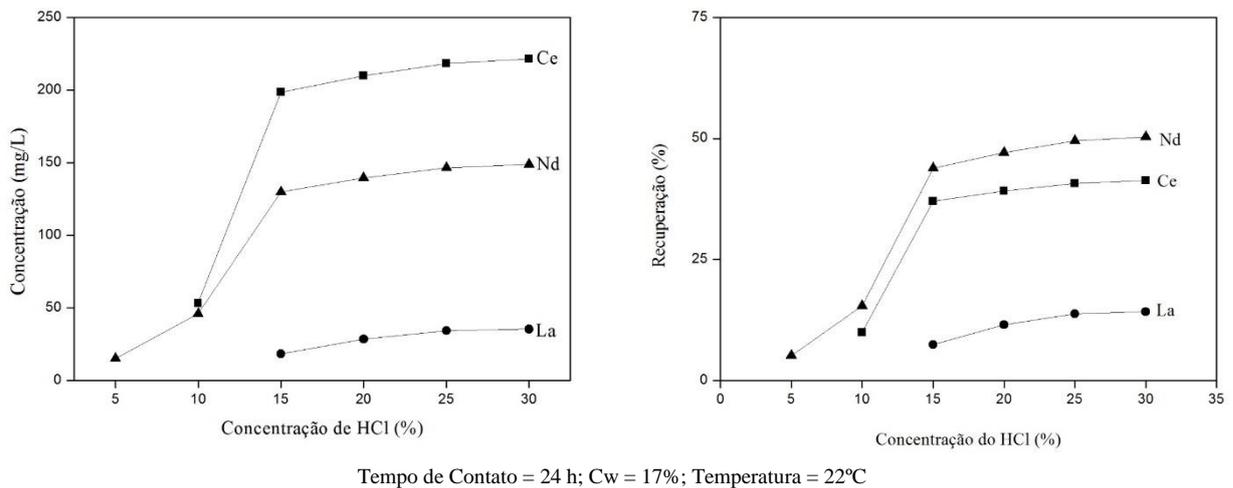
o ácido sulfúrico não solubiliza quantidades significantes de lantanídeos e em todas as amostras as concentrações estavam abaixo do limite de detecção desses elementos.

Os resultados dos ensaios de lixiviação mostram que o ácido clorídrico e o ácido nítrico conseguem solubilizar quantidades significativas desses elementos, em detrimento do ácido sulfúrico, que apresentou baixos valores de recuperação. Por esta razão, ao observar que o ácido

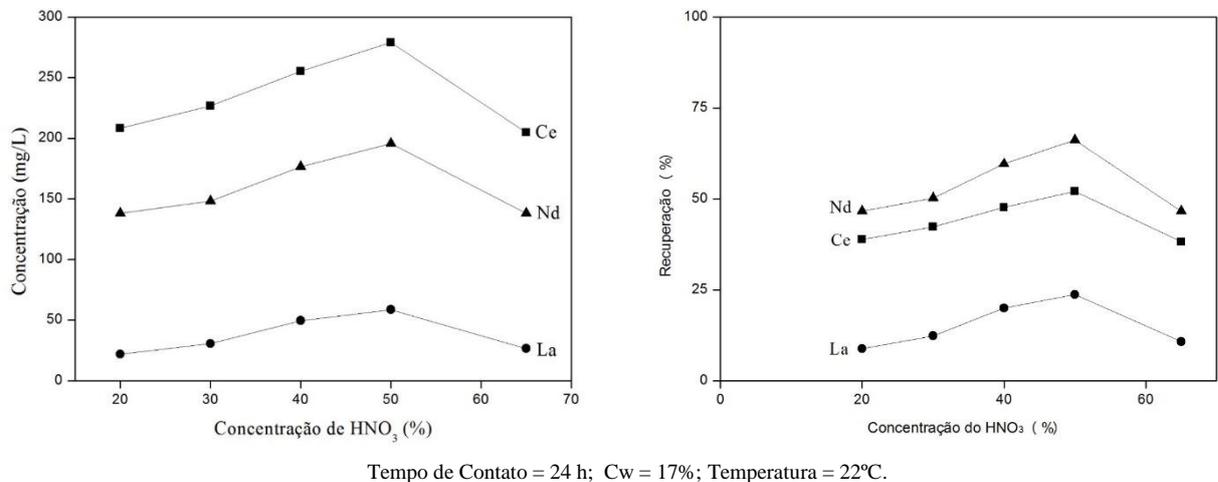
nítrico na concentração de 50% apresentou melhores valores de recuperação dos elementos terras raras de interesse.

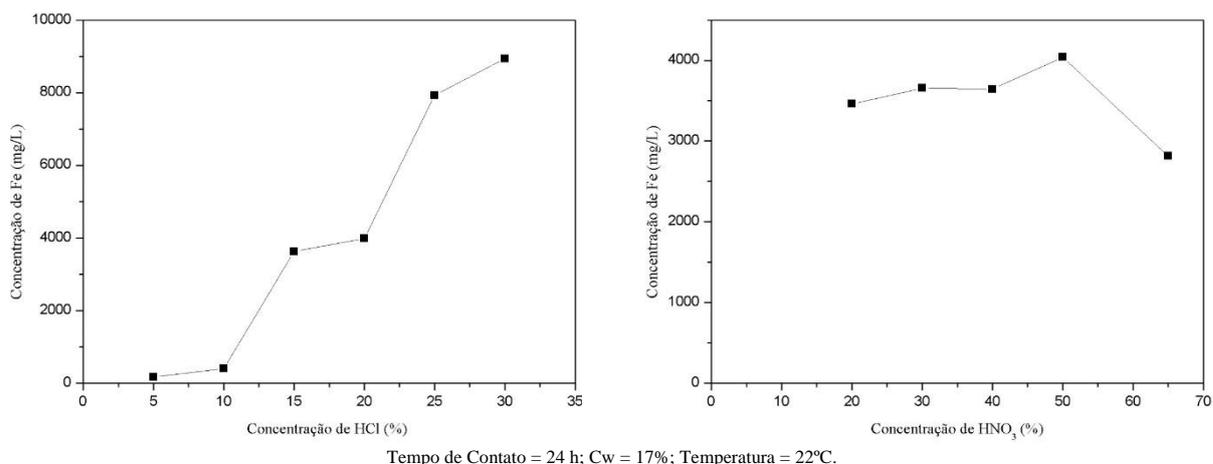
Além de cério, lantânio e neodímio, também foi feita a análise da concentração de ferro nos licores das lixívias provenientes da lixiviação com ácido clorídrico e ácido nítrico. Pode-se constatar na Figura 55 que à medida que a concentração do ácido clorídrico aumenta, há também um aumento na concentração de ferro no licor, seguindo a mesma tendência da concentração dos elementos terras raras. No entanto, constata-se que há um aumento na concentração de ferro na lixívia à medida que a concentração de ácido nítrico aumenta até a concentração de 50%, observando-se uma queda na concentração de ferro para concentrações de ácido nítrico acima de 50%

**Figura 53** – Efeito da concentração do ácido clorídrico da lixiviação dos elementos terras raras.



**Figura 54** - Concentrações de cério, lantânio e neodímio na lixívia proveniente da lixiviação com HNO<sub>3</sub>

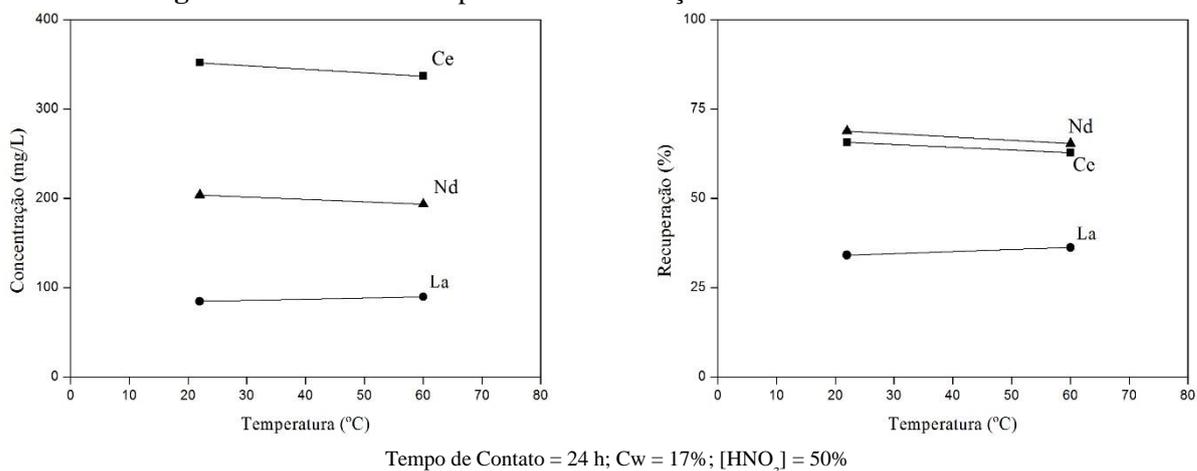


**Figura 55** – Efeito da concentração do HCl e do HNO<sub>3</sub> na lixiviação do Fe.

### 5.2.2 Lixiviação Nítrica do Concentrado Magnético de Alto Campo

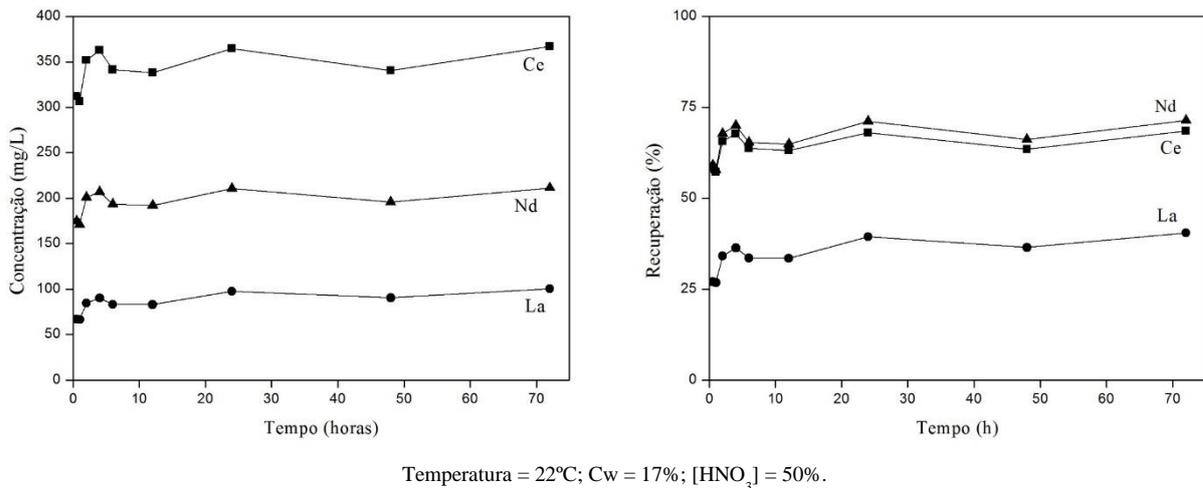
Nesta etapa, utilizou-se em todos os ensaios o ácido nítrico na concentração de 50% devido aos resultados obtidos na sessão anterior.

Os ensaios feitos comparando-se a recuperação à temperatura ambiente e à 60°C mostraram que, à temperatura ambiente as recuperações de cério, lantânio e neodímio foram de 65,63%; 34,11% e 68,84% respectivamente. Para a temperatura de 60°C as recuperações de cério, lantânio e neodímio foram de 62,78%; 36,21% e 65,37% respectivamente. Esses resultados mostram que o aumento da temperatura durante a lixiviação não apresenta aumento significativo da recuperação de cério, lantânio e neodímio. Como as recuperações são muito próximas, a lixiviação desse material pode ser feita à temperatura ambiente, o que faz o processo ter menor custo quando comparado à processos em que é necessário o aumento da temperatura durante a lixiviação (Figura 56).

**Figura 56** – Efeito da temperatura na lixiviação dos elementos terras raras.

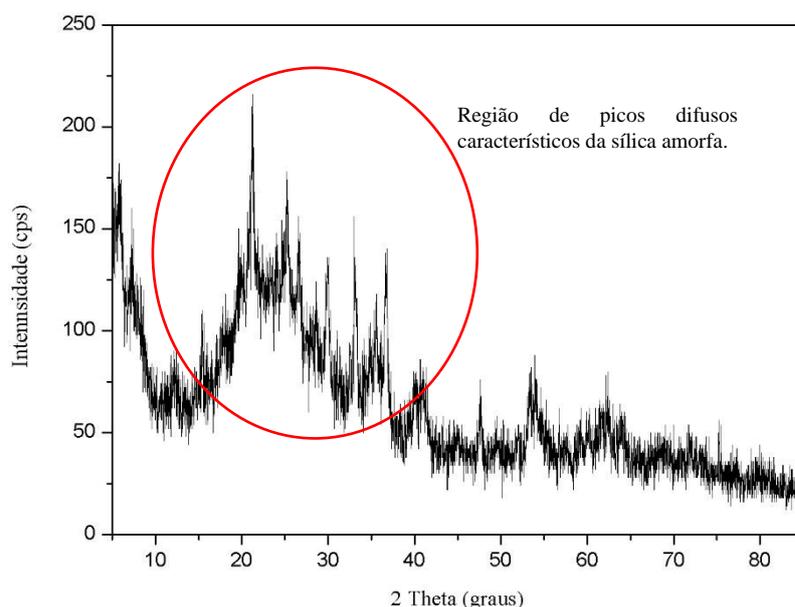
Os ensaios de lixiviação com variação do tempo têm por objetivo analisar a recuperação de cério, lantânio e neodímio em diferentes tempos de lixiviação. A Figura 57 apresenta o efeito do tempo na lixiviação do cério, lantânio e neodímio. Como pode ser observado, há um aumento na recuperação desses elementos à medida que aumenta o tempo de lixiviação. No entanto, a partir de 4 horas de lixiviação não há aumento significativo na recuperação.

**Figura 57** – Efeito do tempo de lixiviação na recuperação de elementos terras raras.



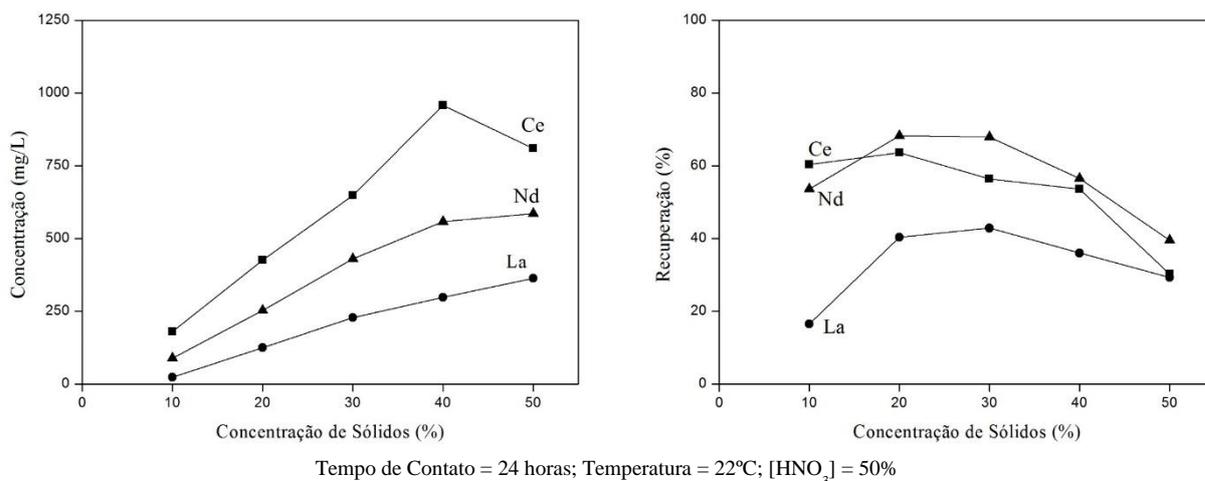
A Figura 58 apresenta o difratograma do rejeito da lixiviação e nele podemos perceber a presença da sílica amorfa, uma vez que há picos difusos na região próxima a 20°.

**Figura 58** – Difratoograma do rejeito da lixiviação do concentrado magnético de alto campo.



Os ensaios de lixiviação com variação da porcentagem de sólidos têm a finalidade de avaliar a recuperação de cério, lantânio e neodímio à medida que a disponibilidade desses elementos aumenta. 59 apresenta o efeito da concentração de sólidos na lixiviação di. As recuperações de lantânio e neodímio aumentam até o valor de  $C_w$  igual a 30%, sendo esses valores 56,39%, 42,86% e 67,88%, respectivamente. A partir desse valor há uma diminuição da recuperação à medida que a porcentagem de sólidos aumenta. A recuperação do cério tem um aumento discreto quando a porcentagem de sólidos passa de 10 para 20%, mas a partir desse valor há uma diminuição da recuperação à medida que aumenta a porcentagem de sólidos.

Com o aumento da porcentagem de sólidos aumenta também o tempo de filtração das amostras, uma vez que a quantidade de sólidos aumenta. O tempo de filtração quando as porcentagens de sólidos são iguais a 10, 20 e 30% é cerca de 5 minutos. Quando a porcentagem de sólidos aumenta para 40%, o tempo de filtração aumenta para cerca de 13 minutos e, para a porcentagem de sólidos igual a 50% o tempo de filtração aumenta para cerca de 27 minutos. O aumento do tempo de filtração indica um aumento na dificuldade de fazer a separação sólido-líquido, o que pode tornar um processo industrial oneroso.

**Figura 59** – Efeito da concentração de sólidos na lixiviação de elementos terras raras.

### 5.2.3 Lixiviação do Minério, Concentrado Fosfático e Rejeito de Baixo/Médio Campo

Embora não seja o objetivo principal desse trabalho foi realizado um teste de lixiviação com o minério, o concentrado fosfático e concentrado magnético de baixo/médio campo utilizando ácido nítrico e ácido clorídrico para investigar a presença de cério, lantânio e neodímio nessas amostras. A Tabela 15 sumariza os resultados encontrados no licor da lixiviação de cada material. Com base nos resultados pode-se afirmar que os elementos terras raras estão presentes em todas as etapas do processo.

**Tabela 15** - Concentração de cério, lantânio e neodímio na lixívia após a lixiviação do minério, do concentrado fosfático e do concentrado magnético de baixo/médio campo.

Material	Ácido	Concentração na Lixívia (mg/L)		
		Ce	La	Nd
Concentrado Fosfático	HCl	427	116	252
Minério	HCl	412	131	228
Concentrado Baixo/Médio Campo	HCl	204	44	102
Concentrado Fosfático	HNO <sub>3</sub>	494	144	298
Minério	HNO <sub>3</sub>	414	134	248
Concentrado Baixo/Médio Campo	HNO <sub>3</sub>	226	40	118

Com os resultados obtidos na caracterização química foi possível avaliar a recuperação de cério, lantânio e neodímio quando o minério, o concentrado fosfático e o concentrado magnético de baixo/médio campo são lixiviados utilizando ácido clorídrico 30% e ácido nítrico 50%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 16.

**Tabela 16** - Recuperação de cério, lantânio e neodímio na lixiviação do minério, concentrado fosfático e concentrado magnético de baixo/médio campo utilizando ácido clorídrico 30% e ácido nítrico 50%.

Material	Ácido	Recuperação (%)		
		Ce	La	Nd
Minério	HCl	51,11	34,29	58,16
Concentrado Fosfático	HCl	62,06	38,15	69,23
Concentrado Baixo/Médio Campo	HCl	48,11	22,02	50,49
Minério	HNO <sub>3</sub>	51,36	35,01	63,26
Concentrado Fosfático	HNO <sub>3</sub>	71,80	47,37	81,87
Concentrado Baixo/Médio Campo	HNO <sub>3</sub>	53,30	20,02	58,42

Esses resultados indicam que há presença de elementos terras raras em todas as amostras coletadas do processo de beneficiamento da Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani (BA). Os elementos terras raras contidos no concentrado fosfático não são aproveitados como sub-produto na produção de fertilizantes e os que se encontram nos concentrados magnéticos de baixo/médio e alto campo são dispostos como rejeito e não são recuperados.

O ensaio de lixiviação sequencial utilizando o minério mostraram que é possível recuperar do minério aproximadamente 86% do cério, 81% do lantânio e 91% do neodímio. Isso indica que o conteúdo de terras raras que não foi extraído do minério encontra-se na monazita, uma vez que só é possível recuperar os terras raras deste mineral fazendo a abertura do mesmo.

## 5.3 PURIFICAÇÃO DO LICOR DE LIXIVIAÇÃO

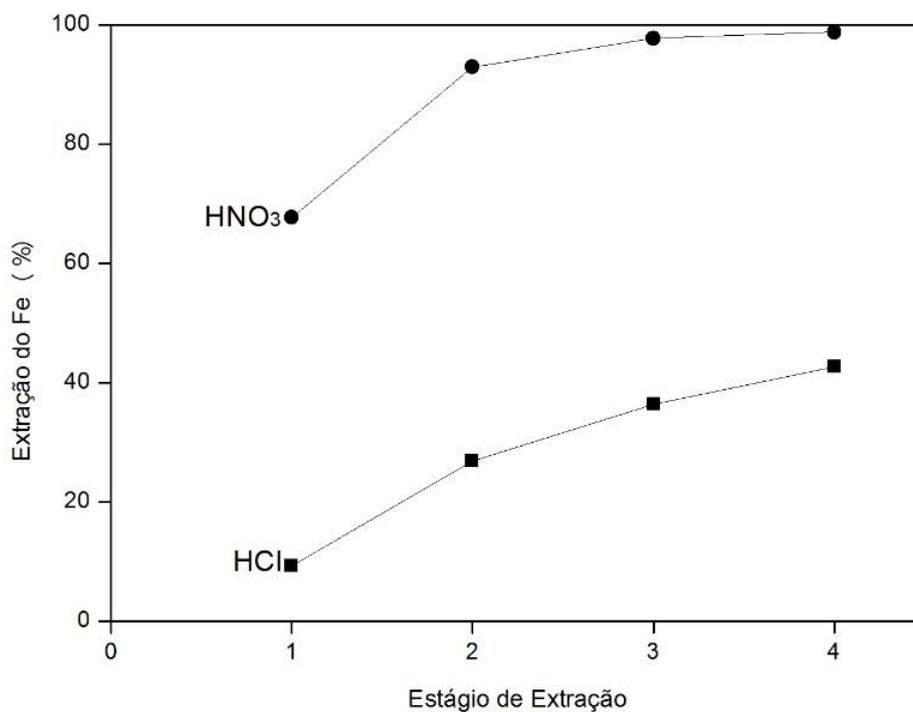
### 5.3.1 Extração por Solvente do Ferro

A presença do ferro no licor da lixiviação ácida do concentrado magnético de Angico dos Dias torna difícil o controle do pH para realizar a precipitação dos lantanídeos, sendo necessária sua extração da solução. Esse ferro lixiviado pode ser considerado um contaminante dificultando a recuperação dos lantanídeos da solução em etapas subsequentes, devendo ser extraído antes da precipitação dos lantanídeos e posterior separação. Utilizando as soluções aquosas provenientes da lixiviação utilizando ácido clorídrico na concentração de 30% e ácido nítrico na concentração de 50%, a Figura 60 mostra a extração do ferro em 4 estágios de extração por solvente com D2EHPA 20% em querosene alifático. Nota-se que é possível extrair mais de 98% do ferro contido na solução aquosa proveniente da lixiviação com ácido nítrico na concentração de 50% utilizando 4 estágios de extração consecutivos, porém, a máxima extração alcançada da solução proveniente da lixiviação com ácido clorídrico na concentração de 30% é cerca de 42%.

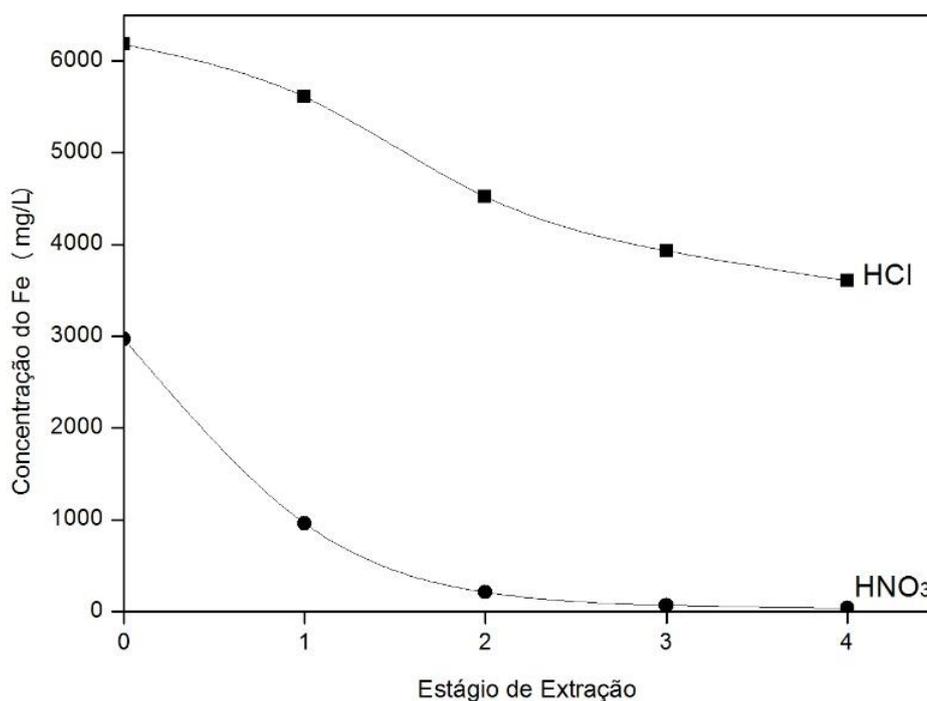
A Figura 61 apresenta as concentrações de ferro iniciais e em cada estágio de extração. Pode-se observar que a concentração inicial de Fe na solução aquosa proveniente da lixiviação com ácido clorídrico na concentração de 30% é maior que o dobro da concentração de Fe inicial na solução aquosa proveniente da lixiviação com ácido nítrico e a extração de ferro com D2EHPA se mostrou mais eficiente quando foi utilizada a solução aquosa proveniente da lixiviação com ácido nítrico.

Apesar do D2EHPA ser utilizado na extração por solvente de terras raras, este também é utilizado na indústria para controle de ferro em processos hidrometalúrgicos, priorizando elementos com maior raio atômico:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Ni}$  (FLETT, 2005).

**Figura 60** - Concentração do ferro na solução aquosa proveniente da lixiviação com ácido clorídrico na concentração de 30% e ácido nítrico na concentração de 50% utilizando D2EHPA 20% em querosene alifático.



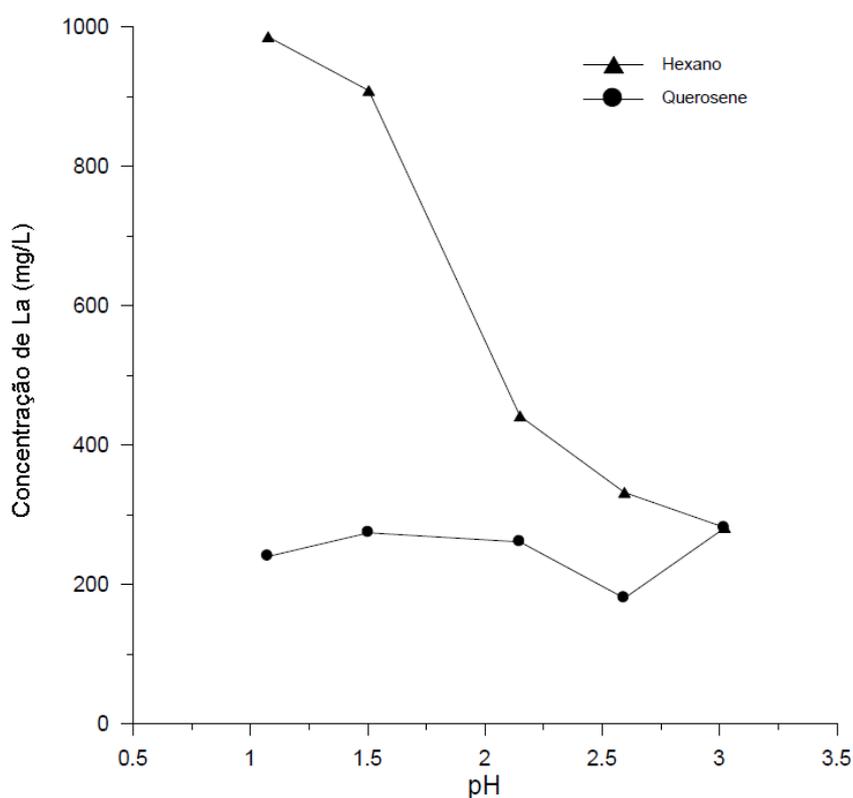
**Figura 61** - Extração do ferro da solução aquosa proveniente da lixiviação com ácido clorídrico na concentração de 30% e ácido nítrico na concentração de 50% utilizando D2EHPA 20% em querosene alifático. o usando Cyanex 572 com distintos valores de pH com hexano ou querosene como diluente.



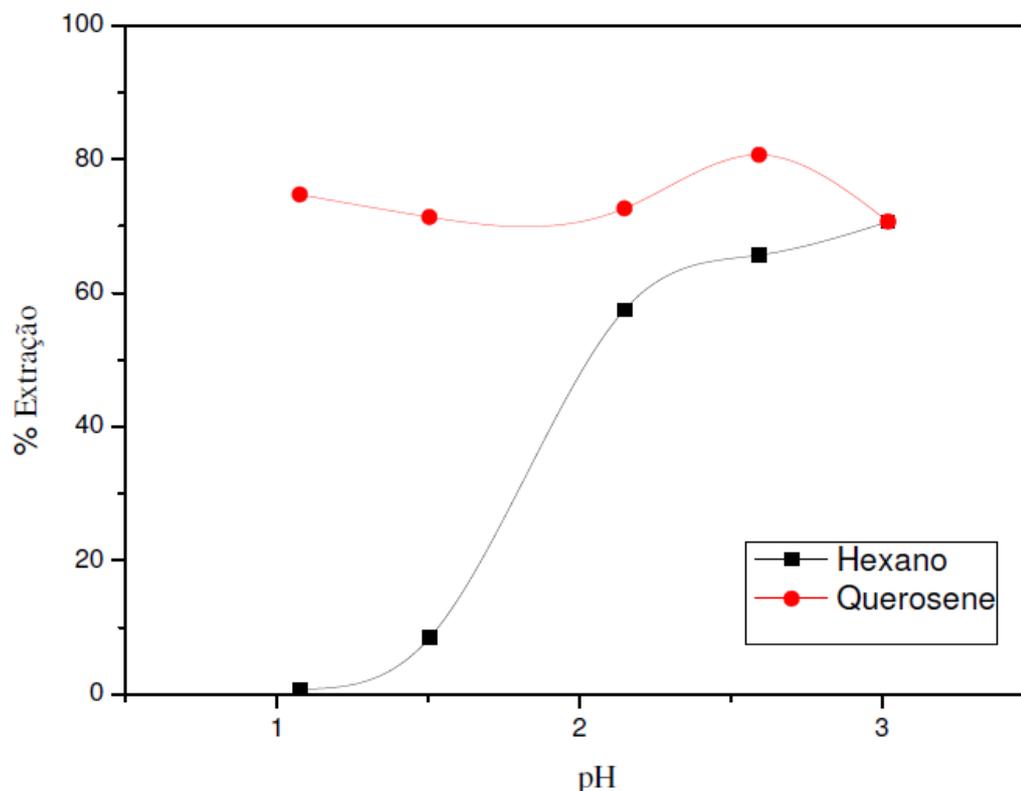
#### 5.4 CURVA DE EXTRAÇÃO DO LANTÂNIO

Usando a solução sintética de cloreto de lantânio e Cyanex 572 a Figura 62 mostra o efeito do pH e do diluente na extração do lantânio. Observa-se que, ao utilizar o querosene alifático comercial como diluente, a extração do lantânio alcança valores acima de 70%, podendo chegar a 81% em pH próximo a 2,6. No entanto, ao utilizar o n-hexano como diluente, os valores de extração somente alcançam 70% a partir de pH 3,02. Nota-se que o uso de querosene reduz a sensibilidade ao pH, pois na faixa de pH 1 a 3 a extração do La foi de aproximadamente 80% em um único estágio de extração.

**Figura 62** - Concentração de lantânio em meio cloreto usando Cyanex 572 com distintos valores de pH com hexano ou querosene como diluente.



**Figura 63** - Extração de lantânio em meio cloreto usando Cyanex 572 com distintos valores de pH com n-hexano ou querosene como diluente.



Nota-se na Figura 63 que a extração do La com Cyanex 572 diluído em n-hexano é análoga a extração obtida quando este extratante é diluído em Isopar M. Por outro lado, o uso do querosene alifático como diluente faz com que o La possa ser eficientemente extraído em pH muito baixo, o que é conveniente para soluções ricas em La e com baixas concentrações de lantanídeos pesados, como (Er, Ho Dy e Tb) como as lixívias obtidas com rochas fosfáticas.

Os testes de extração por solvente utilizando a solução sintética de cloreto de lantânio, mostram que a utilização de diluentes de cadeia pequena, como o n-hexano, proporcionam extração inferior à obtida quando utilizado o querosene alifático como diluente, evidenciando assim, a importância da escolha de um diluente adequado ao processo.

Como o Cyanex 572 diluído em querosene alifático comercial apresentou bons resultados na extração do lantânio, acredita-se que o mesmo comportamento pode ser esperado na extração de outros elementos terras raras leves, como o cério, praseodímio e o neodímio.

## 5.5 TRATAMENTO PROPOSTO PARA RECUPERAÇÃO DE LANTANÍDEOS

O intuito deste trabalho é abordar uma rota de tratamento para recuperar os elementos terras raras contidos no concentrado magnético de alto campo utilizando a lixiviação ácida e, posteriormente, extração por solvente, tanto para purificar a lixívia, quanto para separar os elementos terras raras. Para isso, foi preciso um estudo de:

- caracterização do material, para identificar quais são os minerais portadores de elementos terras raras;
- ensaios de lixiviação, utilizando-se diferentes tipos de ácido para identificar aquele que apresenta melhor desempenho na lixiviação dos elementos terras raras e menor solubilização de contaminantes
- purificação da lixívia, para remoção do ferro e do cálcio;
- extração por solvente utilizando Cyanex 572, utilizando querosene alifático e hexano para extrair lantânio de uma solução sintética e determinar o melhor diluente para separação de elementos terras raras.

De acordo com a caracterização do concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias, foi possível identificar que o cério, o lantânio e o neodímio apresentam-se tanto na estrutura da apatita, quanto da monazita. Entretanto, a recuperação dos lantanídeos contidos na monazita é feita utilizando-se rotas específicas, como a digestão com ácido sulfúrico ou com hidróxido de sódio.

Os ensaios de lixiviação mostraram que somente os lantanídeos contidos na estrutura da apatita podem ser recuperados utilizando-se ácido nítrico e ácido clorídrico em temperatura ambiente.

Sumarizando todos os resultados e tomando como base a literatura existente a respeito da recuperação de terras raras provenientes de rochas fosfáticas, é sugerida nesse trabalho uma rota de tratamento em escala de bancada para recuperar esses elementos. A rota proposta é representada no fluxograma da Figura 64 e engloba desde a lixiviação até a extração por solvente dos elementos terras raras.

As etapas do tratamento são:

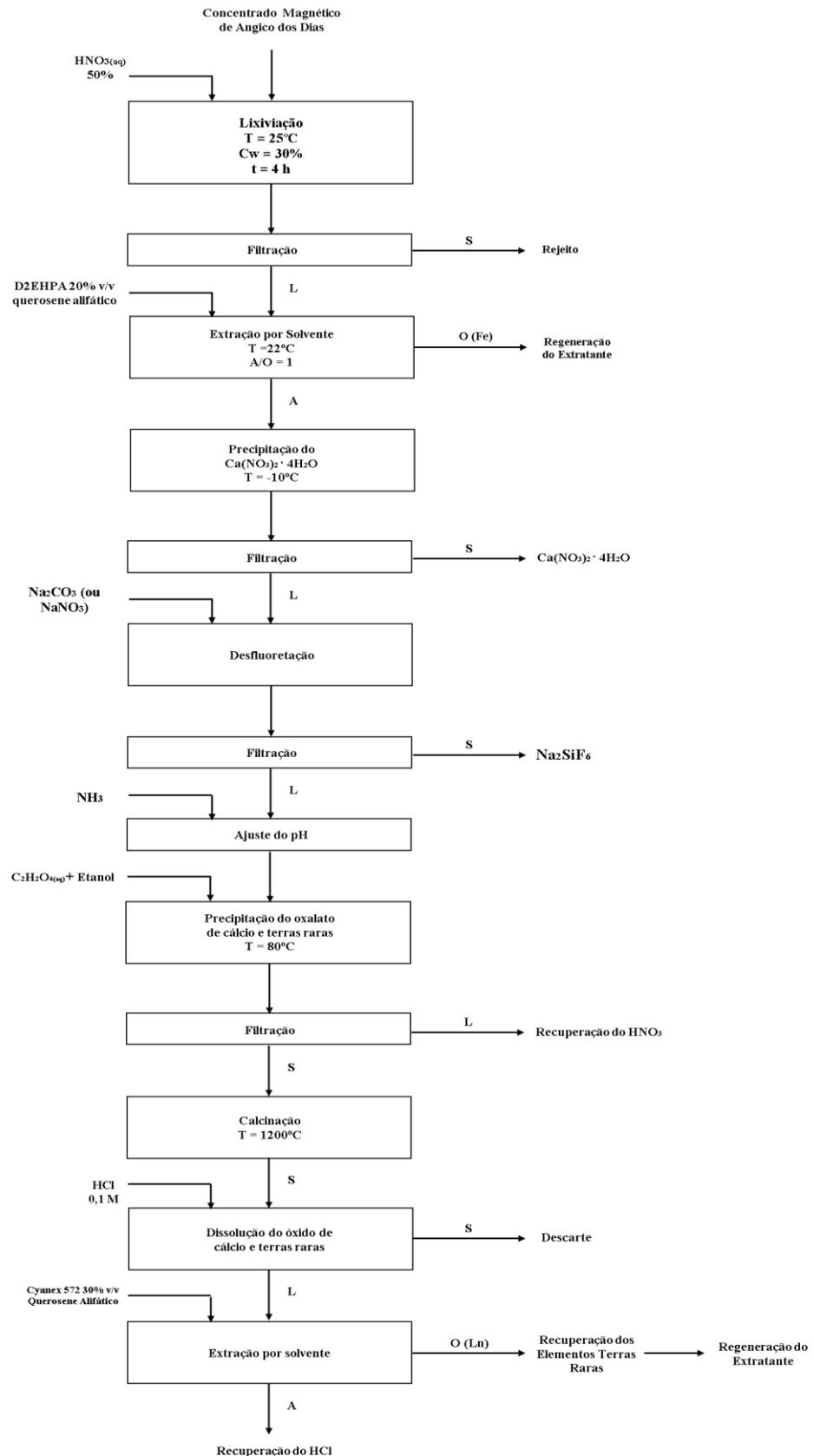
- Lixiviação do concentrado magnético de alto campo da Unidade de Beneficiamento de Angico dos Dias com ácido nítrico 50%, em temperatura ambiente, concentração de sólidos igual a 30% e tempo igual a 4 horas.
- Extração por solvente do ferro em pH natural da lixívia, utilizando D2EHPA 20% v/v em querosene alifático, em temperatura ambiente, razão A/O = 1 e quatro estágios de extração.
- Resfriamento da solução aquosa a  $-10^{\circ}\text{C}$  para que ocorra a cristalização do nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e separação sólido/líquido por centrifugação
- Controle do pH e precipitação dos elementos terras raras utilizando ácido oxálico, para obter o oxalato de terras raras
- Calcinação a  $1200^{\circ}\text{C}$  para obtenção do óxido de terras raras.
- Dissolução do óxido de terras raras utilizando ácido clorídrico 0,1 M.
- Separação dos elementos terras raras utilizando Cyanex 572 33% v/v em querosene alifático.
- Reextração utilizando ácido clorídrico em diferentes concentrações para separar os elementos terras raras individualmente

De acordo com Ropp e Graff (1969) a adição de um álcool alifático à solução de ácido oxálico aumenta a recuperação dos lantanídeos e diminui o a quantidade necessária de ácido oxálico para precipitar o óxido de terras raras.

Embora nem todas as etapas propostas tenham sido executadas neste trabalho, é possível sugerir uma rota de tratamento de acordo com estudos desenvolvidos previamente utilizando o minério fosfático.

A precipitação do  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  não foi alcançada neste trabalho, porém, Ritcey (2006) afirma que o resfriamento da solução a  $-10^{\circ}\text{C}$  é utilizado industrialmente para precipitar essa espécie em meio nitrato.

**Figura 64** - Fluxograma proposto para extração de elementos terras raras a partir de concentrado magnético de alto campo de Angico dos Dias.



---

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

### 6.1 CONCLUSÕES

A caracterização mineralógica permitiu identificar a presença de apatita em todas as amostras. Foi possível identificar os principais elementos constituintes do concentrado magnético de alto campo, sendo estes a flúor-apatita, hidróxi-apatita, hidrobiotita, vermiculita, calcita e monazita, sendo a vermiculita uma alteração da biotita. A caracterização química do concentrado magnético de alto campo mostrou teores de cério, lantânio e neodímio iguais a 2680, 1240 e 1480 mg/kg, respectivamente. Os resultados da caracterização juntamente com o mapeamento das partículas do rejeito permitem afirmar que os elementos terras raras estão associados à monazita e à apatita, uma vez que nesta os elementos terras raras aparecem em substituição ao cálcio. O mapeamento das partículas do concentrado magnético de alto campo mostrou a distribuição dos elementos em cada partícula, permitindo identificar a presença de cerianita, um óxido de cério e tório. O mapeamento também mostrou grande quantidade de ferro, devido à presença da vermiculida e hidro-biotita.

Os ensaios de lixiviação ácida utilizando ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, mostraram que o ácido nítrico na concentração de 50%, em temperatura ambiente e concentração de sólidos igual a 16,6%, consegue solubilizar até 50% do cério, 23% do lantânio e 66% do neodímio presentes no concentrado magnético de alto campo, sendo este o ácido que proporcionou melhores resultados de recuperação.

O estudo da lixiviação nítrica do concentrado magnético de alto campo apontou que o aumento da concentração de sólidos até 30% apresenta aumento na recuperação e a partir deste valor, a recuperação segue uma tendência decrescente. Por outro lado, o aumento da

temperatura não apresenta aumento significativo na solubilização desses elementos. Por fim, a variação do tempo de lixiviação mostrou que a solubilização do cério, lantânio e neodímio se dá de forma satisfatória em 24 horas.

Os ensaios de lixiviação do concentrado magnético de alto campo mostraram também que juntamente com os elementos terras raras grande quantidade de cálcio e ferro é lixiviada. O cálcio e o ferro tornam-se contaminantes na lixívia uma vez que atrapalham a recuperação dos elementos terras raras através de precipitação com oxalato e posterior extração por solvente. Para retirar o cálcio do licor, recomenda-se resfriar o mesmo a  $-10^{\circ}\text{C}$  para que o nitrato de cálcio cristalize.

A rota de tratamento nítrica apresenta grandes vantagens quando comparada com a rota sulfúrica (utilizada no Brasil), como por exemplo, a possibilidade de recuperar elementos terras raras como sub-produto ou co-produto na produção de fertilizantes e a geração de quantidades menores de rejeito.

Um estudo foi feito para avaliar a remoção do ferro do licor de lixiviação do concentrado magnético de alto campo com ácido nítrico 50% e ácido clorídrico 30%, utilizando-se extração por solvente com D2EHPA diluído em querosene alifático comercial e hexano. Os resultados mostram que para quatro estágios de extração, é possível remover até 98% do ferro contido no licor da lixiviação com ácido nítrico 50% e até 42% do ferro contido no licor da lixiviação com ácido clorídrico.

Os testes de extração de La com o extratante comercial Cyanex 572 mostram que ao utilizar n-hexano como diluente são obtidas recuperações de La próximas das previstas pelo fabricante, ou seja, a extração do La tem início em pH 1 e se estende até pH 2,5, quando praticamente todo La é extraído. Os testes também mostram que o uso de querosene como diluente modificou este comportamento, uma vez que mostrou haver uma extração de aproximadamente 80% do La em toda a faixa de pH estudado, entre 1 e 3.

Foi apresentada ao final desse estudo, uma sugestão de tratamento para o concentrado magnético de alto campo da usina de Angico dos Dias, para recuperar os lantanídeos contidos nesse material. É possível também adaptar essa rota de tratamento para a rocha fosfática, para recuperar os lantanídeos como sub-produto da produção de fertilizantes.

Este trabalho apresenta a importância de estudos de recuperação de lantanídeos contidos em rochas fosfáticas, uma vez que grande quantidade desta é utilizada na indústria de fertilizantes e a produção de terras raras nesses processos como sub-produto ou co-produto é quase inexistente.

## 6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Executar de forma sequencial a rota proposta para a recuperação de terras raras.

Lixiviação diagnóstica do minério, do concentrado fosfático, do concentrado magnético de baixo/médio campo e de alto campo.

Ensaio de lixiviação do minério e do concentrado fosfático utilizando diferentes ácidos como agentes lixiviantes e estudo das variáveis que influenciam na lixiviação.

Precipitação dos elementos terras raras utilizando oxalato e posterior calcinação do precipitado para obtenção do óxido de terras raras.

Estudo da separação dos elementos terras raras por extração por solvente utilizando CYANEX 572 em diferentes diluentes.



---

# CAPÍTULO 7

## PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO PRESENTE TRABALHO

---

DE ANDRADE LIMA, L.R.P.; SANTOS, M. G. Extração de lantanídeos de rocha fosfática e recuperação de lantânio utilizando extratante fosfínico. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016. v. 1. p. 1-8.

SANTOS, M. G. ; DE ANDRADE LIMA, L.R.P. . Lixiviação Ácida De Elementos Terras Raras Do Concentrado Magnético Da Rocha Fosfática De Angico Dos Dias - Ba. In: 27o Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2017, Belém. Anais do XXVII ENTMMME. Belem: IFPA, 2017. v. 1. p. 1507-1513.



---

# REFERÊNCIAS

---

AMORIM, F.A.C et al. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p 1784-1790, 2008.

BANDEIRA, L. F. M.; LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; ARAÚJO, R. V. V. E. Estudo da Lixiviação Nítrica de Concentrado Fosfático. In: *JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 10., Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

BASOV, V. Heap Leach: Mining's breakthrough technology (2015). Disponível em: <http://www.mining.com/heap-leach-minings-breakthrough-technology>. Acesso em: 27/11/2017.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; PONTIKES, Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review, In *Journal of Cleaner Production*, Volume 99, p. 17-38, 2015.

BRANDÃO, M. Coleta de amostras. Salvador, DNPM (Comunicação Oral), 2014.

CARR, D. D. *Industrial Minerals and Rocks*. 6. ed. Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, 1994.

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K. I.; APOSTOPLOS, B.; PLOUTARCH-NIKOLAS, B. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, v. 24, p. 126-135, 2015.

CONEXÃO MINERAL (2017). Disponível em: <http://www.conexaomineral.com.br/noticia/524/index.html>. Acesso em: 20/11/2017.

CYTEC, CYANEX® 572 Solvent Extraction Reagent data sheet. Cytec Industries Inc. 2013.

DA MATTA, G. N. Extração de níquel contido em rochas ultramáficas do depósito de Santa Rita (Bahia), Salvador, 166 p., 2016.

DNPM. Estatísticas e Economia mineral, 2009. Outras Publicações: Fosfato. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/7-2-fosfato>. Acesso em: 20/11/2017.

DNPM. (2010). Anuário Brasileiro Mineral. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/anuario-mineral-brasileiro-2010>. Acesso: 04/02/2018.

DNPM. Sumário Mineral 2015. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>. Acesso: 20/11/2017.

DUTRA, C. V.; FORMOSO, M. L. L. Considerações sobre os Elementos Terras Raras em Apatitas. *Geochim. Brasil.*, 9(2), p. 185-199, 1995.

FERREIRA, S. S.; MONTE, M. B. M. Aplicação da separação magnética a seco no beneficiamento de um minério fosfático. In: *JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 07. Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999.

FLETT, D. S. Solvent Extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 690, p. 2426-2438, 2005.

GALVANI FERTILIZANTES (2017). Disponível em: <http://www.galvani.ind.br/>. Acesso em: 20/11/2017.

GUPTA, C. K. *Chemical Metallurgy. Principles and Practice*. Wiley-VCH, Weinheim, 811 p., 2003.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earth*. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2005.

HABASHI, F. *Principles of Extractive Metallurgy, Volume 2. Hydrometallurgy*. New York - London - Paris (1970).

HABASHI, F. The recovery of the lanthanides from phosphate rock. *Journal of chemical technology and biotechnology, Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35A, p. 5-14, 1985.

Habashi F.; Awadalla F.T. The recovery of uranium during the purification of phosphoric acid by organic solvents. *Separation Science and technology*, 21(4), p. 327-337, 1986.

Habashi F.; Awadalla F.T. In situ and dump leaching of phosphate rock, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 27 (11), 2165-2169, 1988.

HABASHI, F. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. *Canadian Metallurgical Quarterly* 2013, vol. 52, p. 224-233, 2013.

JHA, M. K.; KUMARI, A; PANDA. R.; KUMAR, J. R.; YOO, K.; LEE, J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, In *Hydrometallurgy, Volume 165, Part 1*, 2016.

KULAI, Y. Relatório Técnico 53 - Perfil do Fosfato. Brasília: J Mendo Consultoria; PRODUTO 29 - AGROMINERAIS. Ministério de Minas e Energia, Agosto de 2009.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. Terras Raras no Brasil: Depósitos, Recursos Identificados, Reservas, CETEM, 1994.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais – Fosfato. In: LUZ, A. B.(Ed.); LINS, F. A. F.(Ed). Rochas & minerais Industriais: usos e especificações. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 990 p, 2008.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. L.(Ed.); MELAMED., R. G.(Ed.); FIGUEIREDO NETO, J.(Ed.). Fertilizantes agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 645 p., 2009.

LOPES JR., D. Q.; ALCOVER NETO, A. Caracterização tecnológica do minério fosfático de Angico dos Dias/Caracol (BA/PI). In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 07. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999.

LUCIANO, R. L. Petrografia e Geoquímica das Rochas Metacarbonatíticas do Complexo Angico dos Dias, Divisa Bahia/Piauí, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2016.

LUCIANO, R. L.; GODOY, A. M. Geologia do Complexo Metacarbonatítico de Angico dos Dias, Divisa Bahia/Piauí, Brasil. Geociências, v. 36, n. 2, p. 301 – 314. UNESP, São Paulo, 2017.

CM-UFGM – CENTRO DE MICROSCOPIA DA UFGM. Microsonda Eletrônica. Disponível em: [http://www.microscopia.ufmg.br/acessorrestrito/equip\\_fotodet.php?num=26](http://www.microscopia.ufmg.br/acessorrestrito/equip_fotodet.php?num=26). Acesso: 20/02/2018

PEREIRA, F.; BILAL, E. Phosphoric acid extraction and rare earth recovery from apatites of the Brazilian phosphatic ores. Romanian Journal of Mineral Deposits, 85 (2), p.49-52, 2012.

PTACEK, P. Apatites and their Synthetic Analogues. Associate Prof. Petr Ptáček (Ed.), InTech, April 13, 2016. BY 3.0 License. Disponível em: <https://www.intechopen.com/search?q=apatites-and-their-synthetic-analogues>. Acesso: 20/11/2017.

ROPP, R. C. (inventor); GRAFF, E. A. (inventor). Westinghouse Electric Corp (cessionário), Efficient preparation of rare-earth metal oxalate. United States patent US US3420861 A, 1969.

RITCEY, G. M. Solvent Extraction – Principles and applications to process metallurgy; Revised 2nd Edition; G.M. Ritcey and Associates Incorporated, vol.2, Ottawa, 2006.

SANTOS, C. N. Micromorfologia, Geoquímica e Aspectos Tecnológicos da Apatita da Associação Alcalino-Aarbonatítica Pré-Cambriana de Angico dos Dias (BA). Dissertação de Mestrado, USP; São Paulo, 2001.

SHREVE, Randolph Norris; BRINK, Joseph Jr. Indústrias de processos químicos. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois. 717 p., 1977.

SILVA, A. B.; LIBERAL, G. S.; GROSSI SAD, J. H.; ISSA FILHO, A.; RODRIGUES, C. S.; RIFFEL, B. F. Geologia e Petrologia do Complexo Carbonatítico de Angico dos Dias (Bahia, Brasil, Uma Associação Carbonatítica Pre Cambriana. *Geochimica Brasiliensis*, 2, p. 81-108, 1988.

SILVA, R. M.; GIULIETTI, M. FOSFOGESSO: GERAÇÃO, DESTINOS E DESAFIOS. In: FERNANDES, F. R. C. (Ed.); LUZ, A. B.(Ed); CASTILHOS, Z. C. (Ed.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM. 380p., 2010.

UDOUDO, O.; FOLORUNSO, O.; DODDS, C.; KINGMAN, S.; URE, A. Understanding the performance of a pilot vermiculite exfoliation system through process mineralogy, In *Minerals Engineering*, Volume 82, 2015, Pages 84-91.

ULIANA, D. Caracterização Tecnológica do Minério de Fosfato do Complexo Alcalino de Salitre, MG – Área Fosfertil. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2010.

UM, N. Hydrometallurgical Recovery Process of Rare Earth Elements from Waste: Main Application of Acid Leaching with Devised  $\tau$ -T Diagram. In: ORJUELA, J. E. A. (Ed). *Rare Earth Element*. InTech. 1. Ed. 2017.

USGS. U.S (2014) Geological Survey, Minerals Yearbook 2014. US Geological Survey, Washington, United State American. Disponível em: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/myb1-2014-raree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2014-raree.pdf). Acesso em: 20/11/2017.

USGS. U.S (2014) Geological Survey, Minerals Yearbook 2014. US Geological Survey, Washington, United State American. Disponível em: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/myb1-2014-raree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2014-raree.pdf). Acesso em: 20/11/2017.

USGS. U.S (2014) Geological Survey, Rare Earth – Statistics and Information. Minerals Yearbook 2014. US Geological Survey, Washington, United State American. Disponível em: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/myb1-2014-raree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2014-raree.pdf). Acesso em: 20/11/2017.

USGS. U.S (2017) Geological Survey, Phosphate Rock – Statistics and Information. Minerals Yearbook 2015. US Geological Survey, Washington, United State American. Disponível em: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/myb1-2015-phosp.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/myb1-2015-phosp.pdf). Acesso em: 20/11/2017.

USGS. U.S (2017) Geological Survey, Rare Earth – Statistics and Information. Mineral Commodity Summaries 2017. US Geological Survey, Washington, United State American. Disponível em: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/mcs-2017-raree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2017-raree.pdf). Acesso em: 20/11/2017.

VERPLANCK, P. L. The role of fluids in the formation of rare earth element deposits. *Procedia Earth Planet. Sci*, 17, p. 758–76, 2017.

XIE, F.; AN ZHANG, T.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, In *Minerals Engineering*, Volume 56, p. 10-28, 2014.

ZARUR, M. B.; LIMA, F. M. R. S.; BERTOLINO, L. C. Análise da Incorporação da Prática de Sustentabilidade por Novos Empreendimentos Mineiro-Metalúrgicos na Região do Semi-Árido. In: *XIV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2006.



---

# ANEXOS

---



---

# ANEXO A

Resultados das análises realizadas no ACTLABS.

---



**Quadro A** - Resultados das análises realizadas no ACTLABS (UT-6) - continua.

Analyte Symbol	Package Code	Detection Limit	Unit Symbol	Analysis Method	MIGU-CAMPOLTO
Li	UT-6	0.5	ppm	TD-MS	10.8
Na	UT-6	0.01	%	TD-MS	0.09
Mg	UT-6	0.01	%	TD-MS	2.68
Al	UT-6	0.01	%	TD-MS	3.58
K	UT-6	0.01	%	TD-MS	1.05
Ca	UT-6	0.01	%	TD-MS	20.1
Cd	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.6
V	UT-6	1	ppm	TD-MS	60
Cr	UT-6	0.5	ppm	TD-MS	26.8
Mn	UT-6	1	ppm	TD-MS	2820
Fe	UT-6	0.01	%	TD-MS	9.18
Hf	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.2
Ni	UT-6	0.5	ppm	TD-MS	52.7
Er	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	14.9
Be	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	3
Ho	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	7.3
Ag	UT-6	0.05	ppm	TD-MS	0.15
Cs	UT-6	0.05	ppm	TD-MS	5.21
Co	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	51.7
Eu	UT-6	0.05	ppm	TD-MS	61.9
Bi	UT-6	0.02	ppm	TD-MS	0.17
Se	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	5
Zn	UT-6	0.2	ppm	TD-MS	382
Ga	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	10.4
As	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	10
Rb	UT-6	0.2	ppm	TD-MS	77.2
Y	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	195
Sr	UT-6	0.2	ppm	TD-MS	>1000
Zr	UT-6	1	ppm	TD-MS	15
Nb	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.4
Mo	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.7
In	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	<0.1
Sn	UT-6	1	ppm	TD-MS	<1
Sb	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.1
Te	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.1
Ba	UT-6	1	ppm	TD-MS	>6000

**Quadro A - Resultados das análises realizadas no ACTLABS (UT-6)**

Analyte Symbol	Package Code	Detection Limit	Unit Symbol	Analysis Method	MIGU-CAMPOLTO
La	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	1240
Ce	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	2680
Pr	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	347
Nd	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	1480
Sm	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	>100
Gd	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	149
Tb	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	13.8
Dy	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	54.1
Cu	UT-6	0.2	ppm	TD-MS	18.9
Ge	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	3.7
Tm	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	1.5
Yb	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	6.6
Lu	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	0.8
Ta	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	<0.1
W	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	<0.1
Re	UT-6	0.001	ppm	TD-MS	0.001
Tl	UT-6	0.05	ppm	TD-MS	0.74
Pb	UT-6	0.5	ppm	TD-MS	111
Sc	UT-6	1	ppm	TD-ICP	14
Th	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	34.3
U	UT-6	0.1	ppm	TD-MS	5
Ti	UT-6	0.0005	%	TD-ICP	0.0204
P	UT-6	0.001	%	TD-ICP	6.02
S	UT-6	0.01	%	TD-ICP	0.05

**Quadro B** - Resultados das análises realizadas no ACTLABS (8-REE Assay Package) – continua.

Analyte Symbol	Package Code	Detection limit	Unit Symbol	Analysis Method	ADD-MIN-A0	ADD-PRO-A0	ADD-BCMC-A0	ADD-AC-A0
Cl	4F-Cl	0,01	%	INAA	0,06			
Mass	4F-Cl		g	INAA	1,05			
F	4F-F	0,01	%	FUS-ISE	1,34	2,09		
SiO <sub>2</sub>	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	5,59	11,82	7,38	19,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	5,57	4,16	3,06	6,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	25,12	3,9	51,99	12,6
MnO	8-REE Assay Package	0,001	%	FUS-ICP	0,474	0,133	0,395	0,324
MgO	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	0,52	3,36	1,17	4,77
CaO	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	28,82	38,1	16,65	25,48
Na <sub>2</sub> O	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	0,08	0,17	0,06	0,12
K <sub>2</sub> O	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	0,13	0,8	0,2	1,34
TiO <sub>2</sub>	8-REE Assay Package	0,001	%	FUS-ICP	0,73	0,333	1,945	0,698
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8-REE Assay Package	0,01	%	FUS-ICP	24,68	30,02	12,83	19,53
Sc	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-ICP	20	8	15	14
Be	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-ICP	< 1	2	2	3
V	8-REE Assay Package	5	ppm	FUS-ICP	100	22	296	57
Cr	8-REE Assay Package	20	ppm	FUS-MS	< 20	< 20	30	< 20
Co	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-MS	75	19	63	41

**Quadro B** - Resultados das análises realizadas no ACTLABS (8-REE Assay Package) – continua.

Analyte Symbol	Package Code	Detection limit	Unit Symbol	Analysis Method	ADD-MIN-A0	ADD-PRO-A0	ADD-BCMC-A0	ADD-AC-A0
Ni	8-REE Assay Package	20	ppm	FUS-MS	60	< 20	40	50
Cu	8-REE Assay Package	10	ppm	FUS-MS	20	10	20	20
Zn	8-REE Assay Package	30	ppm	FUS-MS	490	160	630	350
Ga	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-MS	36	30	22	28
Ge	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-MS	6	5	3	4
As	8-REE Assay Package	5	ppm	FUS-MS	27	22	16	23
Rb	8-REE Assay Package	2	ppm	FUS-MS	7	36	12	72
Sr	8-REE Assay Package	2	ppm	FUS-ICP	8667	8656	3864	5878
Y	8-REE Assay Package	2	ppm	FUS-ICP	217	199	119	163
Zr	8-REE Assay Package	4	ppm	FUS-ICP	1575	115	750	667
Nb	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-MS	8	7	9	14
Mo	8-REE Assay Package	2	ppm	FUS-MS	< 2	< 2	< 2	< 2
Ag	8-REE Assay Package	0,5	ppm	FUS-MS	4,7	< 0.5	2,2	1,9
In	8-REE Assay Package	0,2	ppm	FUS-MS	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Sn	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-MS	2	< 1	6	1
Sb	8-REE Assay Package	0,5	ppm	FUS-MS	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cs	8-REE Assay Package	0,5	ppm	FUS-MS	0,9	2,4	0,9	5
Ba	8-REE Assay Package	3	ppm	FUS-ICP	7348	4030	3013	6544
Bi	8-REE Assay Package	0,4	ppm	FUS-MS	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4

**Quadro B** - Resultados das análises realizadas no ACTLABS (8-REE Assay Package)

Analyte Symbol	Package Code	Detection limit	Unit Symbol	Analysis Method	ADD-MIN-A0	ADD-PRO-A0	ADD-BCMC-A0	ADD-AC-A0
La	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	1910	1520	999	1250
Ce	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	4030	3440	2120	2670
Pr	8-REE Assay Package	0,05	ppm	FUS-MS	486	436	250	328
Nd	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	1960	1820	1010	1330
Sm	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	308	297	159	214
Eu	8-REE Assay Package	0,05	ppm	FUS-MS	78,6	73,2	40,5	54,7
Gd	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	165	161	87,3	120
Tb	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	15,7	15	8,4	10,9
Dy	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	59	55	32,3	43,4
Ho	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	7,4	6,8	4,2	5,7
Er	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	14,4	13	8,6	11,5
Tm	8-REE Assay Package	0,05	ppm	FUS-MS	1,44	1,25	0,9	1,15
Yb	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	7,5	6,3	4,7	6,1
Lu	8-REE Assay Package	0,04	ppm	FUS-MS	0,95	0,75	0,62	0,77
Hf	8-REE Assay Package	0,2	ppm	FUS-MS	20,6	1,3	9,1	9,7
Ta	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	0,6	0,2	0,8	0,9
W	8-REE Assay Package	1	ppm	FUS-MS	< 1	< 1	< 1	< 1
Tl	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	1	0,9	0,9	1
Pb	8-REE Assay Package	5	ppm	FUS-MS	179	60	91	98
Th	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	36,4	46,1	21,4	31,9
U	8-REE Assay Package	0,1	ppm	FUS-MS	4,5	6,6	3,4	4,8