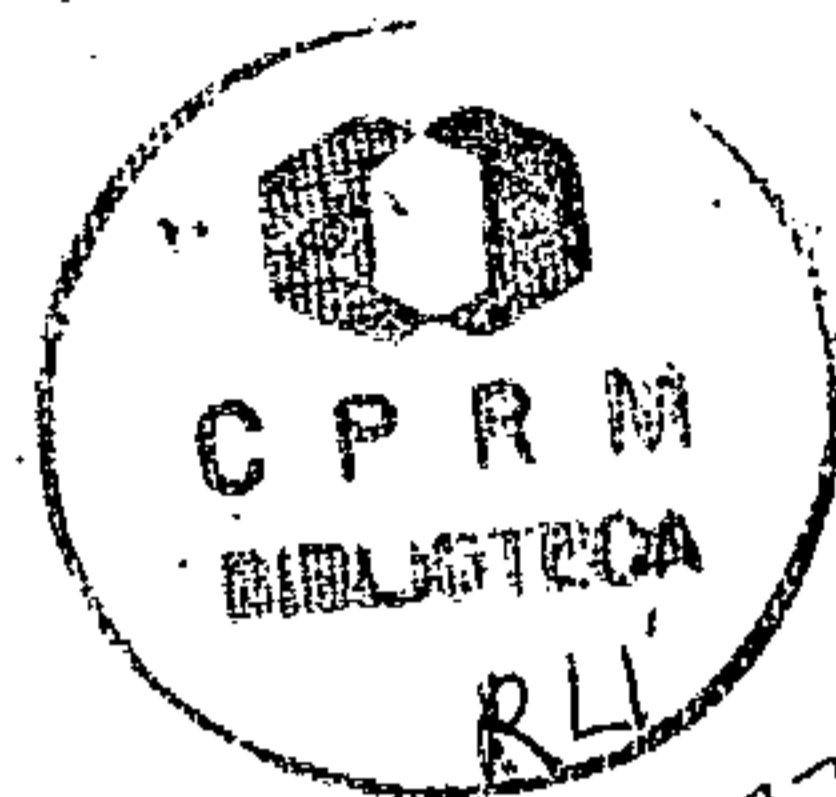




CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL
CETEM



0677

PHL 016516

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO DEPÓSITO
NIOBÍFERO DO MORRO DE SEIS LAGOS
(PROJETO UAUPÉS)
RELATÓRIO FINAL

Ana Lucia Mamede Carneiro
Leonardo Apparicio da Silva
Marcelo Mariz da Veiga
Ney Hamilton Porphirio

Rio de Janeiro
Janeiro/1984

Í N D I C E

	pag.
1. INTRODUÇÃO	01
2. AMOSTRAGEM	02
3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA RECEBIDA	03
4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA	05
4.1 - Caracterização Granulométrica e Química do Material Preparado	05
4.2 - Difração de Raios-X	08
4.3 - Ensaio em Líquidos Densos e Separação Magnética	08
4.4 - Espectrografia de Emissão	10
4.5 - Ataque Seletivo aos Óxidos de Ferro	12
4.6 - Microanálise Eletrônica	12
4.7 - Composição Mineralógica	13
4.8 - Descrição dos Minerais	14
4.8.1 - Ilmeno-rutilo	14
4.8.2 - Florencita	15
4.8.3 - Outros	16
4.8.4 - Óxidos de Ferro	16
5. BENEFICIAMENTO FÍSICO	17
5.1 - Ensaio de Moagem	17
5.2 - Ensaio de Concentração	20
5.2.1 - Ensaio de Separação Electro- magnética	21
5.2.2 - Ensaio de Separação Electro- tática	24

5.2.3 - Ensaio de Flotação	26
6. TRATAMENTO QUÍMICO	28
6.1 - Procedimento Experimental	29
6.1.1 - Lixiviação com Ácido Sulfúrico	30
6.1.2 - Fusão Alcalina Seguida de Lixi- viação Clorídrica	31
6.1.3 - Lixiviação com Ácido Clorídri- co	34
6.2 - Discussões dos Resultados e Conclusões do Tratamento Químico	36
6.3 - Sugestões do Tratamento Químico	38
7. CONCLUSÕES FINAIS	40

I. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem a finalidade de apresentar os resultados dos estudos tecnológicos realizados no CETEM para a amostra do depósito niobífero de UAUPÉS.

Os estudos de caracterização mineralógica tiveram como objetivo complementar o trabalho anteriormente realizado e apresentado no Relatório de Andamento (RA-68-83), que forneceu uma idéia do comportamento deste material frente aos processos de beneficiamento, em caráter puramente qualitativo na ocasião. É apresentado, neste relatório, todo estudo de caracterização mineralógica antes mostrado, e sua complementação, que restringe-se à composição mineralógica e descrição dos minerais presentes na amostra.

A análise modal da amostra revelou 86,5% de óxidos de ferro, 8% de ilmeno-rutilo mais brookita, 5% de florencita e 0,5% de quartzo, carbonato e argila.

Os ensaios de beneficiamento físico se restringiram a separações eletromagnéticas (alta e baixa intensidade de corrente), separação eletrostática e flotação, cujos resultados quantitativos confirmam a pouca viabilidade técnica de concentração, já salientada anteriormente. Não foram realizados ensaios de concentração gravimétrica, uma vez que a caracterização já desaconselhava tais processos, tendo em vista o baixo índice de separabilidade entre os minerais presentes.

Finalmente, os ensaios de beneficiamento químico mostraram uma possibilidade de aproveitamento, através da lixiviação seletiva do ferro ocorrente, embora a princípio já se possa ter em mente a pouca viabilidade econômica do processo, tendo em vista o alto teor deste elemento o que exige alto consumo de ácido.

A possível rota de aproveitamento sugerida no Relatório de Andamento, através de um tratamento térmico e químico para a obtenção de um concentrado contendo os elementos de interesse, infelizmente não pôde ser realizada, por razões que serão vistas no decorrer do relato.

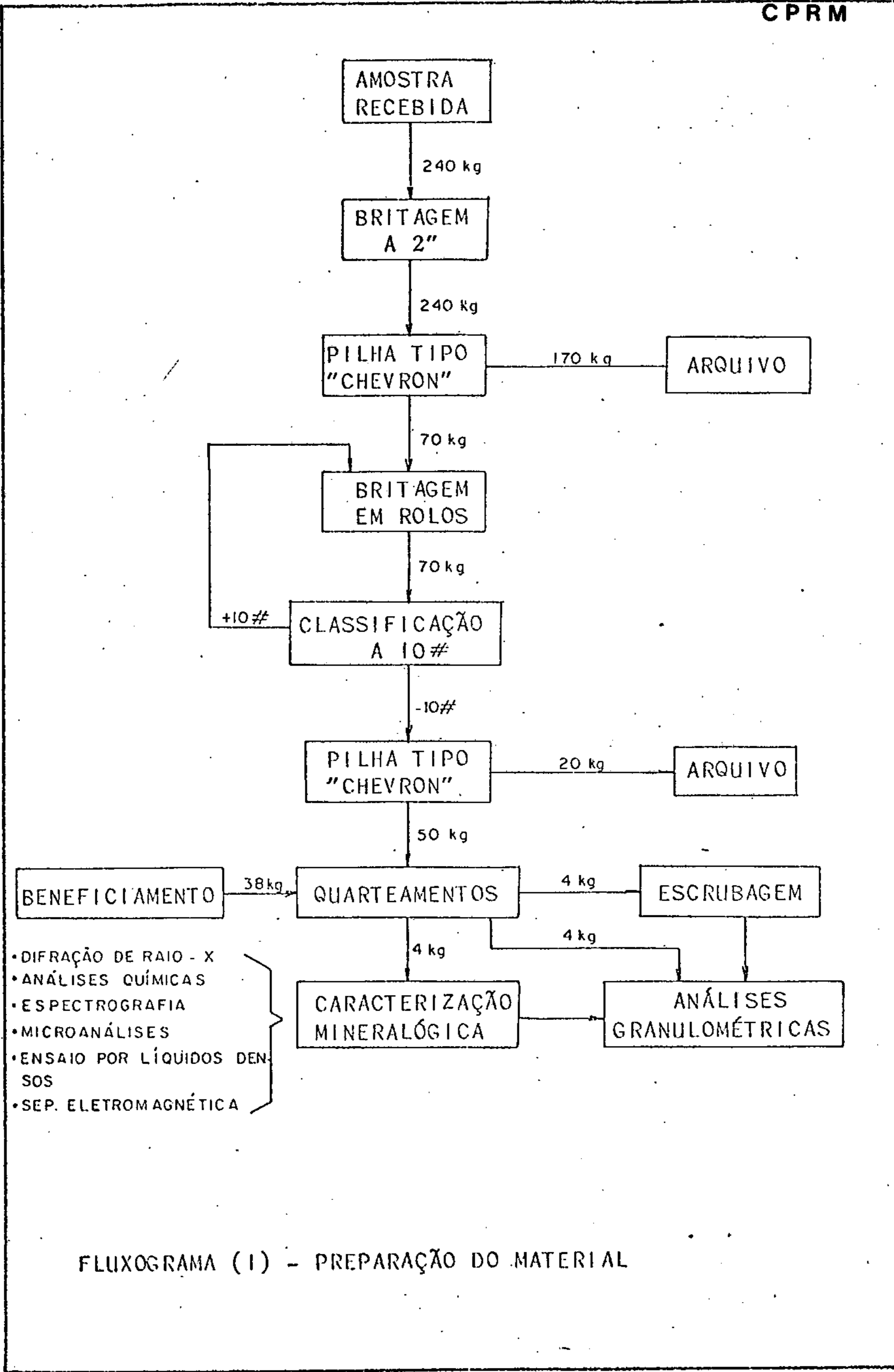
2. AMOSTRAGEM

O material recebido foi amostrado pela equipe de geologia da CPRM locada no Projeto, e totalizou 240 kg, compostos por pequenos blocos arredondados com 5 polegadas de diâmetro aproximadamente.

Pelo exame macroscópico desses blocos observou-se que se tratava de uma canga ferrífera, como produto de um processo de laterização, associada a formações tipo "chapéu de ferro".

3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA RECEBIDA

A amostra tal qual descrita acima foi preparada seguindo o esquema apresentado no fluxograma 1. Inicialmente toda a amostra foi britada a 2 polegadas e, após sua homogeneização, foi extraída uma amostra de 70 kg, que foi totalmente britada em britador de rolos à 10 malhas. Desta amostra, designada como material preparado, foram retiradas, por quartejamento, as respectivas quantidades para os ensaios de beneficiamento (38 kg), para as análises granulométricas (8 kg) e para a caracterização mineralógica (4 kg), deixando ainda em arquivo aproximadamente 20 kg.



BENEFICIAMENTO

- DIFRAÇÃO DE RAIOS - X
- ANÁLISES QUÍMICAS
- ESPECTROGRAFIA
- MICROANÁLISES
- ENSAIO POR LÍQUIDOS DENSOS
- SEP. ELETROMAGNÉTICA

FLUXOGRAMA (I) - PREPARAÇÃO DO MATERIAL

4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

4.1 - Caracterização Granulométrica e Química do Material Preparado

Com intuito de sentir mais de perto o comportamento físico do material durante um processo de beneficiamento, decidiu-se fazer 2 (duas) análises granulométricas com o material tal qual produzido na preparação, e 2 (duas) análises granulométricas com este material preparado seguindo-se uma etapa de "escrubagem" a 70% de sólidos, 1800 rpm, durante 30 minutos, em célula de flotação de laboratório, DENVER. Outra razão que levou à "escrubagem" do material preparado é que após esta operação, a caracterização mineralógica seria facilitada, tendo em vista a natureza do material, que propicia o recobrimento das superfícies dos minerais de interesse com outros minerais secundários finamente distribuídos. Os resultados das médias das análises granulométricas, com e sem "escrubagem", assim como a distribuição de nióbio por fração, para o material "escrubado", encontram-se na Tabela I.

A análise química da "Head Sample" revelou teores de : 2,2% Nb, 2,52% Ti, 1,06% P, 1,46% Ce e 50,8% Fe (0,62% Fe⁺²).

Com a "escrubagem" houve realmente uma "limpeza" das frações grosseiras, que pode ser constatada tanto sob o aspecto visual como sob o aspecto quantitativo, ha-

ja visto que, com esta operação, houve ligeiras reduções nas percentagens retidas simples dessas frações grosseiras. Em contra-partida, nas frações mais finas, principalmente a -400 malhas, houve substancial aumento das percentagens retidas simples. Pela distribuição de nióbio por fração granulométrica, percebe-se estreitas relações das distribuições metálicas com as distribuições em massa (percentagens retidas simples). Pela Tabela I, percebe-se que acima de 48 malhas ocorre 67,00% da massa do material preparado, compreendendo 59,43% do nióbio total. Do mesmo modo, a fração -400 malhas compreende 17,40% da massa do material preparado, contendo 23,89% do nióbio total, sendo esta uma parcela de difícil beneficiamento físico. Verifica-se que não é possível a pré-concentração de nióbio por simples classificação, haja visto os resultados apresentados na Tabela I. Pelas características de grande impregnação de óxidos de ferro, não foi possível o estudo de liberação dos minerais niobíferos ao microscópio ótico.

MALHA	SEM ESCRUBAGEM			COM ESCRUBAGEM				
	% RETIDA SIMPLES	% RETIDA ACUMULADA	% PASSANTE ACUMULADA	% RETIDA SIMPLES	% RETIDA ACUMULADA	% PASSANTE ACUMULADA	TEOR Nb %	DISTRIBUIÇÃO Nb %
+ 10	7,03	7,03	92,97	5,90	5,90	94,10	1,90	5,13
+ 14	26,24	33,27	66,73	25,80	31,70	68,30	1,90	22,43
+ 20	13,80	47,07	52,93	11,45	43,15	56,85	2,00	10,48
+ 28	13,56	60,63	39,37	12,80	55,95	44,05	2,00	11,71
+ 35	7,45	68,08	31,92	6,40	62,35	37,65	2,00	5,85
+ 48	5,68	73,76	26,24	4,65	67,00	33,00	1,80	3,83
+ 65	4,42	78,18	21,82	3,75	70,75	29,25	2,10	3,60
+100	4,62	82,80	17,20	3,35	74,10	25,90	2,10	3,22
+150	2,93	85,73	14,27	2,40	76,50	23,50	2,30	2,52
+200	2,33	88,06	11,94	2,00	78,50	21,50	2,50	2,29
+270	1,71	89,77	10,23	1,55	80,05	19,95	2,60	1,84
+325	0,89	90,66	9,34	1,00	81,05	18,95	2,70	1,23
+400	0,73	91,39	8,61	1,55	82,60	17,40	2,80	1,98
-400	8,61	100,00	-	17,40	100,00	-	3,00	23,89
TOTAL	-	-	-	-	-	-	2,19	100,00

Tabela 1 - Caracterização Granulométrica do Material Preparado e do Material Preparado/Escrubado, e Caracterização Química (nióbio) do Material Preparado/Escrubado.



4.2 - Difração de Raios-X

A amostra média apresentou a difração dos planos referentes aos minerais: hematita, goethita e provavelmente rutilo.

O alto teor de ferro da amostra causa elevação do "background", mascarando a presença de outros minerais em menores teores. Assim, precedeu-se ataque com HCl 1:1, 90°C, de uma alíquota de 5 gramas da "Head Sample" moída a -200 malhas, utilizando 100 ml do ácido e repetindo o ataque por duas vezes com nova solução ácida. O resíduo do ataque representou 10,5% em peso da amostra inicial e a difração de Raios-X indicou a presença de: rutilo, brookita e florencita.

4.3 - Ensaio em Líquidos Densos e Separação Magnética

Uma alíquota de 200 gramas da "Head Sample" britada a -10 malhas foi moída a -65 malhas, em moinho de discos de porcelana de modo a não provocar muitos finos. Após esta moagem o material foi quartado, passando por intermitentes lavagens em tanque de ultra-som, seguido de peneiramento a úmido, de modo a retirar, com maior eficiência, a fração -400 malhas. Obtida a fração -65/+400 malhas, que representou 57% do material moído, processou-se os ensaios de afunda-flutua utilizando bromofórmio, $d = 2,89$ e iodeto de metileno, $d = 3,32$.

A fração de densidade menor que 2,89 representou 0,2% do material ensaiado e apresentou basicamente quartzo e alguns grãos de material argiláceo impregnado com óxido de ferro.

A fração intermediária ($2,89 < d < 3,32$) representou 0,1% da amostra processada e constou de carbonato e quartzo com óxido de ferro.

A fração de densidade maior que 3,32, onde quase a totalidade (99,7%) do material se concentrou, foi submetida a separação magnética em separador ISODINAMIC FRANTZ, variando-se o campo magnético induzido. Obteve-se produtos de separação magnética a 0,25 e 0,50 ampères e a Tabela 2 abaixo, relaciona suas % em peso.

PRODUTO	% PESO
Magnético 0,25A	4,8
Magnético 0,50A	44,2
Não Magnético 0,50A	51,0

Tabela 2 - Percentagem Peso dos Produtos de Separação Magnética da Fração $d > 3,32$.

A difração de Raios-X destes produtos de separação magnética revelou um aumento insignificante no teor de rutilo, brookita e florencita no produto não magnético a 0,50 Ampères, quando comparado com a "Head Sample".

Observa-se que as características físicas dos minerais estudados, são muito próximas, não viabilizando, em uma primeira aproximação, o beneficiamento físico do minério. Contudo estudos em uma escala de bancada ("batch") serão realizados para averiguação deste fato.

4.4 - Espectrografia de Emissão

Inicialmente procedeu-se análise espectrográfica qualitativa da amostra média pulverizada a -325 malhas, onde observou-se como elementos predominantes o Fe e Ti, sendo de teores secundários o Nb, Mn, P e Terras raras.

Para avaliações semi-quantitativas dos elementos de interesse (Nb, Ce e La) foram utilizados os seguintes padrões sintéticos, com matriz de Fe₂O₃ analítico.

PADRÃO	Ce (%)	La (%)	Nb (%)
A	0,1	0,07	0,3
B	0,3	0,1	1
C	1	0,3	3
D	3	1	10

Tabela 3 - Padrões Sintéticos Confeccionados em Matriz de Fe₂O₃ Analítico, para Avaliação Espectrográfica.

As condições instrumentais selecionadas foram as seguintes:

- Espectro de 2ª ordem
- Excitação a 12 Ampère, 30 segundos
- Hartmann de 1 mm

Os resultados obtidos na análise da amostra média e de vários produtos de análise granulométrica e separação magnética, estão apresentados na Tabela 4.

Em todas as amostras analisadas e relacionadas na Tabela 4 não se detectou espectrograficamente a presença de Ta, sendo o limite de detecção do método 500 ppm.

AMOSTRA	Ce (%)	La (%)	Nb (%)
Head Sample	0,7	0,3	2
+ 10 #	0,7	0,3	2
+100#	0,7	0,3	3
-400#	0,7	0,3	3
Resíduo ataque HCl 1:1, 90°C	2	0,7	10
Magnético 0,25A	0,7	0,2	1
Magnético 0,50A	1	0,3	3
Não Magnético 0,50A	0,7	0,3	7

Tabela 4 - Resultado de Avaliação Semi-Quantitativa por Espectrografia de Emissão.

4.5 - Ataque Seletivo aos Óxidos de Ferro

De modo a avaliar a possibilidade de ligação do Nb e Terras raras com os óxidos hidratados de ferro, procedeu-se ataque químico seletivo aos óxidos hidratados de ferro. Utilizou-se 80 ml de reagente de TAMM (ácido oxálico 0,1M + oxalato de amônia 0,175M) com adição de 1 grama de ditionito de sódio; 0,25 gramas da "Head Sample" moída a -200 malhas, temperatura de 85°C, 5 horas.

Após filtração em Milipore 0,47 μm , a solução foi analisada por absorção atômica (Ti) e espectrografia de emissão (lixívia evaporada) obtendo-se: $\leq 0,1\%$ Ce; $\leq 0,07\%$ La; 0,3% Nb, 5 ppm Ti.

Desta forma, em uma aproximação preliminar pode-se inferir que o teor de Nb (0,3%), seria referente a parcela ligada aos óxidos hidratados de ferro.

4.6 - Microanálises Eletrônicas

Alguns grãos selecionados em lupa binocular, foram analisados por microscópio eletrônico de varredura com sistema de análise de energia dispersiva de Raios-X. A principal observação obtida refere-se a qualificação de um fosfato de cério contendo ainda Al e presença de Pb, o que coloca este mineral dentro da série florencita-crandalita. A associação esperada Ti - Nb nesta amostragem não foi observada.

dã. Portanto, optou-se por um ataque químico de HCl 1:1 a 90°C na fração granulométrica -35/+48 malhas, de modo a eliminar efetivamente os óxidos de ferro e fornecer como resíduos os óxidos de titânio. Levando-se este resíduo ao microscópio eletrônico, observou-se efetivamente a associação Ti - Fe - Nb podendo inferir semi-quantitativamente que os grãos estudados possuem cerca de 20% Nb (avaliação grosseira), classificando o mineral como provavelmente um ilmeno-rutilo niobífero e/ou brookita niobífera.

4.7 - Composição Mineralógica

Sabendo-se que este minério niobífero com titânio e terras raras do depósito de UAUPÉS era tipicamente um "chapéu-de-ferro", bastante impregnado pelo óxido de ferro hidratado, mesmo após uma escrubagem, foi impossível uma identificação somente pela microscopia.

Desse modo, sua caracterização foi viável, compatibilizando os resultados obtidos pela via úmida, difração de Raios-X, análises espectrográficas e microanálises eletrônicas, em produtos ensaiados pelos líquidos densos e separação eletromagnética.

Assim sendo, o minério de UAUPÉS apresentou a seguinte composição mineralógica (Tabela 5).

MINERAIS	% PESO
Óxidos de Ferro*	86,5
Ilmeno-rutilo Brookita	8,0
Florencita	5,0
Outros (quartzo + carbonato + argila)	0,5

Tabela 5 - Composição Mineralógica do Minério de Uaupés.

* Hematita, goethita e limonita.

4.8 - Descrição dos Minerais

4.8.1 - Ilmeno-rutilo

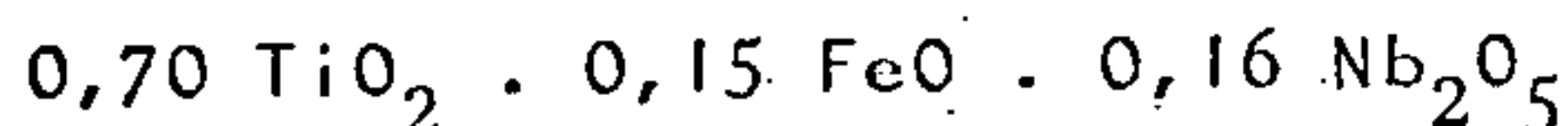
Considerando que todo o Nb do minério está presente na rede cristalográfica do rutilo* é necessário a presença do Fe^{+2} na rede para equilibrar as cargas do Nb^{+5} e Ti^{+4} .

* Esta consideração parte da premissa de que:

- 1º) todo TiO_2 , seja rutilo ou brookita, está sob a fórmula molecular calculada.
- 2º) não há variação composicional dos ilmeno-rutilos; o que não é totalmente certo uma vez que o comportamento na separação magnética foi anômalo.

Assim considerando a fórmula:

$x \text{TiO}_2 \cdot y \text{FeO} \cdot z \text{Nb}_2\text{O}_5$, onde x , z e y são as % em moles obtidas da análise química da "head sample", obtém-se a fórmula molecular provável do rutilo niobífero do minério:



Logo, teoricamente tem-se: 38,6% de Nb_2O_5 neste mineral.

Considerando que todo TiO_2 do minério está contido no mineral com a fórmula molecular, então calculada, tem-se cerca de 8% de ilmeno-rutilo niobífero (incluindo a brookita).

4.8.2 - Florencita

Pela microscopia eletrônica com microanálise, verificou-se que o mineral classificado como florencita, possui na rede cristalina traços de Pb, além de Ce, Al e P. Desta forma, considerou-se para efeito de cálculo estequiométrico a seguinte fórmula molecular: $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, sem incluir o Pb.

Levando em conta o teor de Ce = 1,46% na "head sample", tem-se que o minério possui cerca de 5% de florencita, considerando que a fórmula molecular deste mineral é aquela escrita acima e que não há outro mineral portador de Ce.

Observa-se ao microscópio ótico e lupa binocular, cristais radiais de florencita, de cor amarelo-pardo, de dimensões de cerca de 0,2 mm, associados à hematita.

4.8.3 - Outros

Neste pequeno grupo de minerais foram listados: quartzo, carbonato e material argiláceo com impregnações de óxido de ferro.

Estes minerais ocorrem em quantidades irrisórias no minério (0,3%) e sua identificação somente foi possível em produtos oriundos de concentração por meio denso (bromofórmio e iodeto de metileno).

4.8.4 - Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro cristalinos, identificados pela difração de Raios-X, foram hematita e goethita. A presença de óxidos hidratados de ferro amorfos (grupo das limonitas) é provável. A quantificação dos óxidos de ferro foi obtida por diferença para fechamento da composição mineralógica, resultando 86,5%. Este valor é compatível com o teor de 71,8% de Fe_2O_3 do minério, se considerarmos a presença significativa dos óxidos hidratados de ferro.

5. BENEFICIAMENTO FÍSICO

5.1 - Ensaio de Moagem

Foram realizados ensaios de moagem em laboratório, a fim de estabelecer as condições ótimas para cominuição do respectivo minério preparado, à 20 malhas e 65 malhas. O primeiro produto (moagem a 20 malhas) teria destino aos testes de concentração magnética e eletrostática, e o segundo produto (moagem a 65 malhas) teria destino aos testes de flotação. Em ambos os casos, procurou-se minimizar a produção de finos, que certamente viria prejudicar as eficiências dos processos de concentração posteriores. Na moagem a 20 malhas foi considerada "finos" o material abaixo de 200 malhas, e para a moagem a 65 malhas o material abaixo de 400 malhas. Todos os ensaios de moagem foram realizados pelo menos com duplicatas, a fim de se creditar uma maior confiabilidade aos resultados obtidos.

Para a moagem a 20 malhas, as condições ótimas obtidas para um procedimento "batch" em laboratório foram:

- Moinho: 15,0 cm de diâmetro e 31,5 cm de comprimento;
- Circuito aberto;
- 67% da velocidade crítica;
- 1 kg de sólidos;

- 50% de sólidos;
- 5 barras: 1 polegada de diâmetro e 31,0 cm de comprimento.
- 5 minutos de moagem;
- Alimentação: minério preparado a 10 malhas.

Nestas condições, a granulometria do produto, assim como o teor e distribuição do Nb, foram:

FRAÇÃO (MALHA)	(%) RETIDA SIMPLES	TEOR DE Nb (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb (%)
65	45,10	2,11	37,05
200	23,30	2,60	23,58
-200	31,60	3,20	39,37
TOTAL	-	2,57	100,00

Tabela 6 - Análise Granulométrica e Química, e Distribuição de Nb do Material Moído a 20 Malhas.

Para a moagem a 65 malhas, as condições ótimas foram:

- Moinho: 15,0 cm de diâmetro e 31,5 cm de comprimento;
- Circuito aberto;
- 67% da velocidade crítica;

- 1 kg de sólidos;
- 65% de sólidos;
- 10 barras: 1 polegada de diâmetro e 31,0 cm de comprimento.
- 20 minutos de moagem;
- Alimentação: minério preparado a 10 malhas.

Nestas condições, a granulometria do produto, assim como o teor e distribuição de Nb, foram:

FRAÇÃO (MALHA)	(%) RETIDA SIMPLES	TEOR DE Nb (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb (%)
65	1,40	1,90	0,97
100	2,45	1,90	1,70
150	12,29	2,00	8,99
200	17,05	2,00	12,47
270	9,24	2,20	7,43
400	12,00	2,30	10,09
-400	45,57	3,50	58,35
TOTAL	-	2,73	100,00

Tabela 7 - Análises Granulométrica e Química, e Distribuição do Nb do Material Moído a 65 Malhas.

Em ambas as moagens percebe-se que houve enriquecimento de Nb nas frações finas (-200 malhas e -400 malhas), onde distribuíram-se 39,37% e 58,35% do nióbio respectivamente para -200 malhas e -400 malhas, que dificilmente seriam recuperados nos procedimentos de concentração a que se destinavam esses produtos posteriormente.

5.2 - Ensaios de Concentração

Os ensaios de concentração se restringiram às separações eletromagnéticas a baixa e alta intensidade, separação eletrostática, e ensaios de flotação aniônica, catiônica e neutra. Todos esses ensaios tiveram como objetivo verificar possíveis tendências de distribuição do nióbio em algum produto e, caso positivo, concentrar todas as atenções para o(s) processo(s) de beneficiamento físico em que isso fosse constatado. Não foram realizados ensaios de concentração por gravimetria, uma vez que a caracterização do minério já desaconselhava este tipo de processo, tendo em vista a não existência de diferença de densidades satisfatória entre os minerais presentes, necessária para a aplicabilidade de tais métodos.

Os ensaios de concentração eletromagnéticas e eletrostática foram realizados por faixas de tamanho (material "bitolado"), com o material preparado britado a 10 malhas e classificado, e com o material moído a 20 malhas

e classificado, em condições idênticas, a fim de evitar dúvidas quanto a liberação e possíveis contaminações superficiais nos minerais.

Também aqui, todos os ensaios foram realizados pelo menos com duplicatas, a fim de se trabalhar com médias e creditar uma maior confiabilidade aos resultados obtidos.

5.2.1 - Ensaio de Separação Eletromagnética

Os ensaios eletromagnéticos foram realizados a baixa e alta intensidade, para as frações "bitoladas" de granulometria, em +65 malhas e 65/200 malhas, com e sem moagem a 20 malhas.

Para os ensaios a baixa intensidade foi utilizado um separador de correias cruzadas, da STEARNS MAGNETICS INC, 2 1/2", com amperagem igual a 1A, a seco.

Para os ensaios a alta intensidade foi utilizado o Separador RAPID, à úmido, com campo elétrico fixado em 10.000 gauss, sendo a grelha empregada função da granulometria, e a intensidade de corrente função do campo eletromagnético.

Os resultados das separações eletromagnéticas encontram-se nas Tabelas a seguir.

	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA MAGNÉTICO (%)	TEOR DE Nb MAGNÉTICO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb MAGNÉTICO (%)	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA N. MAGNÉTICO (%)	TEOR DE Nb N. MAGNÉTICO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb N. MAGNÉTICO (%)
ALTA INTEN- SIDADE COM MOAGEM	2,1	2,2	2,1	97,9	2,2	97,9
ALTA INTEN- SIDADE SEM MOAGEM	3,5	2,3	4,4	96,5	1,8	95,6
BAIXA INTEN- SIDADE COM MOAGEM	11,1	2,3	13,1	88,9	1,9	86,9
BAIXA INTEN- SIDADE SEM MOAGEM	9,8	2,3	9,8	90,2	2,3	90,2

Tabela 8 - Separações Magnéticas para a Fração +65 Malhas.

	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA MAGNÉTICO (%)	TEOR DE Nb MAGNÉTICO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb MAGNÉTICO (%)	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA N. MAGNÉTICO (%)	TEOR DE Nb N. MAGNÉTICO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb N. MAGNÉTICO (%)
ALTA INTEN- SIDADE COM MOAGEM	7,2	2,6	7,2	92,8	2,6	92,8
ALTA INTEN- SIDADE SEM MOAGEM	2,5	2,6	2,5	97,5	2,6	97,5
BAIXA INTEN- SIDADE COM MOAGEM	7,1	2,9	6,1	92,9	3,4	93,9
BAIXA INTEN- SIDADE SEM MOAGEM	5,6	2,7	5,8	94,4	2,6	94,2

Tabela 9 - Separações Magnéticas para a Fração +200 Malhas.

Observando as tabelas anteriores, verifica-se que não existe nenhuma tendência de distribuição de nióbio, qualquer que seja o produto, para qualquer tipo de separação e granulometria processada, haja visto estarem as distribuições do material (distribuição em massa) bem próximas das distribuições de nióbio.

5.2.2 - Ensaio de Separação Eletrostática

Os ensaios de separação eletrostática também foram realizados por fração "bitolada" de granulometria, em +65 malhas e 65/200 malhas, com o material britado a 10 malhas e classificado, e com o material moído a 20 malhas e classificado. Nestes ensaios foi utilizado o Separador CARPCO, fixando todas as variáveis de controle nas condições "standard" do aparelho (vide manual), variando apenas a voltagem, fixada em 30.000 volts, e a rotação do rolo, fixada em 100 rpm, estando o material alimentado a uma temperatura média de 45°C.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela a seguir, na qual também não é verificada nenhuma tendência de distribuição do nióbio, haja visto estarem as distribuições do material (distribuição em massa) e distribuições do nióbio bastante próximas, qualquer que seja o produto e granulometria processada.

	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA CONDUTOR (%)	TEOR DE Nb CONDUTOR (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb CONDUTOR (%)	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA N.CONDUTOR (%)	TEOR DE Nb N.CONDUTOR (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb N.CONDUTOR (%)
+ 65 MALHAS COM MOAGEM	23,4	2,9	31,8	76,6	1,9	68,2
+ 65 MALHAS SEM MOAGEM	65,8	2,3	65,8	34,2	2,3	34,2
+200 MALHAS COM MOAGEM	5,2	2,3	4,8	94,8	2,5	95,2
+200 MALHAS SEM MOAGEM	7,8	2,6	8,4	92,2	2,4	91,6

Tabela 10 - Separações Eletrostáticas.

5.2.3 - Ensaio de Flotação

Foram realizados 3 (três) ensaios de flotação para o material moído a 65 malhas, em condições bem distintas uma da outra, a fim de se verificar possíveis tendências de distribuição do nióbio em alguns dos produtos. Para tal, foi utilizado célula DENVER de flotação, modelo D-12, com cuba de 3 litros, percentagem de sólidos durante o condicionamento dos reagentes igual a 40%, percentagem de sólidos no início da flotação igual a 25%, 1200 rpm durante o condicionamento, 1000 rpm durante a flotação, pH natural, 10 minutos de condicionamento do coletor, 5 minutos de condicionamento do espumante (Metil isobutil carbinol - MIBC - 100 g/t, estando todo o material alimentado compreendido entre 65/400 malhas, fixando ainda o tempo de flotação (apenas "rougher") em 5 minutos.

Na flotação aniônica utilizou-se como coletor o AERO PROMOTER 825, da CYANAMID, a 500 g/t; na flotação catiônica a amina H-2835, da HOECHST, 500 g/t; e na flotação dita neutra uma emulsão de "tall oil" com NaOH (2/1), a 500 g/t.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela a seguir, na qual também não é verificado nenhuma tendência de distribuição do nióbio, haja visto estarem bem próximas as distribuições em massa do material com as distribuições do nióbio, qualquer que seja o produto.

	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA DO CONCENTRADO (%)	TEOR DE Nb DO CONCENTRADO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb DO CONCENTRADO (%)	DISTRIBUIÇÃO EM MASSA DO REJEITO (%)	TEOR DE Nb DO REJEITO (%)	DISTRIBUIÇÃO DE Nb DO REJEITO (%)
ANIÔNICA	2,1	2,9	2,2	97,9	2,8	97,8
CATIÔNICA	6,6	3,1	7,5	93,4	2,7	92,5
"NEUTRA"	88,0	2,8	88,8	12,0	2,6	11,2

Tabela II - Testes de Flotação.

Interessante é o fato da distribuição em massa do concentrado da flotação dita "neutra" apresentar um alto valor, o mesmo não acontecendo com as flotações aniônica e catiônica. Isto se deve, provavelmente, ao aumento do pH devido à presença de NaOH da emulsão do coletor, que propicia a formação de grande espumação que carrega grande massa do material.

A inviabilidade técnica dos ensaios de beneficiamento físico vem sugerir que, ou a malha de liberação dos minerais niobíferos é muito fina, não determinada pela caracterização pelas dificuldades já salientadas acima, ou realmente não existe diferenciabilidade entre estes minerais e os demais, particularmente com os óxidos de ferro que compõem a laterização tipo "chapéu de ferro".

6. TRATAMENTO QUÍMICO

Após estudos preliminares de caracterização tecnológica, isto é, caracterização mineralógica e beneficiamento físico, concluiu-se que as técnicas convencionais de concentração de minérios não fornecem resultados satisfatórios. (Vide relatório de andamento 68/83).

Em virtude disto, foi então sugerida uma rota tecnológica envolvendo tratamento térmico e químico para obtenção de um concentrado contendo os elementos de interesse - nióbio, titânio e terras raras. O minério seria sub

metido a uma ustulação magnetizante onde o ferro presente se transformaria em magnetita (Fe_3O_4) que seria posteriormente removida por separação magnética. O concentrado obtido sofreria um ataque químico (lixiviação ou cloração) e em seguida os elementos de interesse seriam devidamente separados por extração por solvente.

Esta alternativa não pode ser avaliada pois implicaria na utilização de uma mistura de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) para a produção de magnetita, que é altamente tóxica, e o equipamento disponível no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM para detecção de monóxido de carbono (CO) se encontra em reparos.

Sendo assim, para darmos continuidade ao trabalho, optamos pelo tratamento químico direto do minério com ácido sulfúrico, ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

O material processado nesta etapa foi aquele cominuído a 65 malhas, tal qual descrito granulometricamente no item 5.1, e descrito quimicamente no item 4.1.

6.1 - Procedimento Experimental

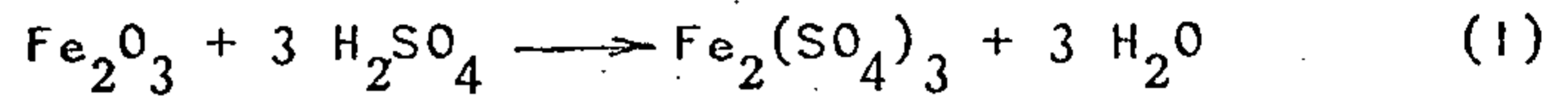
Foram realizados três tratamentos químicos diferentes que serão discutidos separadamente, visando a solubilização seletiva do ferro.

(a) ensaios preliminares de lixiviação com ácido sulfúrico;

- (b) ensaios preliminares de fusão alcalina seguida de lixiviação clorídrica, e
- (c) ensaios preliminares de lixiviação com ácido clorídrico.

6.1.1 - Lixiviação com Ácido Sulfúrico

Apenas dois ensaios de lixiviação em regime batelada com ácido sulfúrico foram realizados. Nestes ensaios foi adicionada 70% da quantidade estequiométrica requerida para solubilizar o ferro presente na amostra, segundo a reação abaixo:



As condições dos ensaios onde foi verificado o efeito da temperatura na cinética da extração do ferro, e os resultados obtidos estão indicados abaixo:

Nº do Teste	Sól. (g)	H ₂ O (g)	H ₂ SO ₄ (g)	θ (°C)	t (h)	Recuperação Fe (%)	Consumo de Ácido g H ₂ SO ₄ /g Fe
03	100	140	93	25	6	2,3	-
04	100	140	93	60	6	27,1	2,8

Tabela 12 - Condições Experimentais dos Ensaios de Lixiviação com Ácido Sulfúrico.

Onde:

θ = temperatura (°C)
t = tempo da batelada (h)

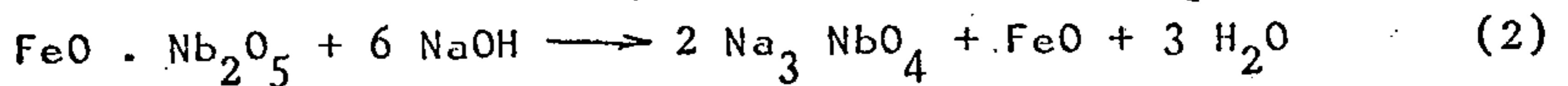
6.1.2 - Fusão Alcalina Seguida de Lixiviação Clorídrica

Na Figura 1, está esquematizado o processo de fusão alcalina/lixiviação clorídrica.

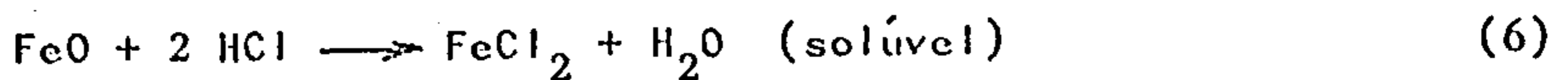
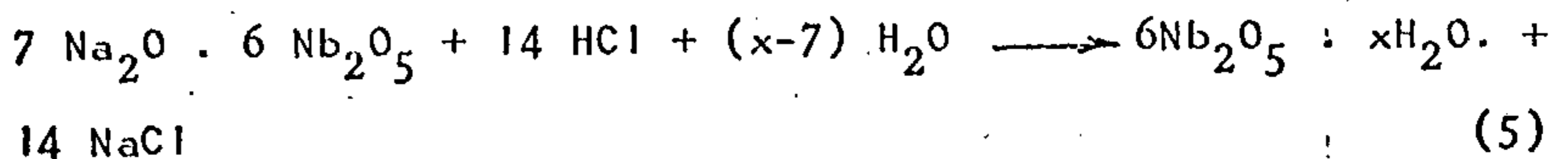
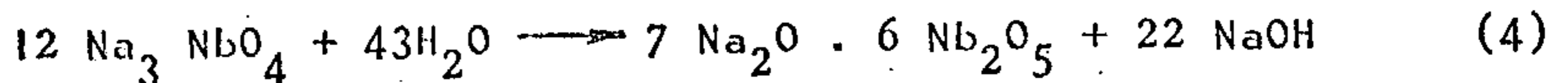
O minério é fundido com hidróxido de sódio (NaOH) a 800°C para formação de sais de sódio. Após a fusão, o resíduo é lavado com uma solução de soda 10% para remoção do excesso de hidróxido de sódio e alguns sais solúveis. O precipitado contendo Na_3NbO_4 , Na_2TiO_3 e Fe_2O_3 , principalmente, é lixiviado com ácido clorídrico onde obtém-se uma solução contendo FeCl_3 e um precipitado de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e H_2TiO_3 .

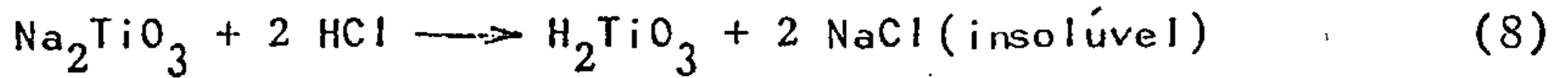
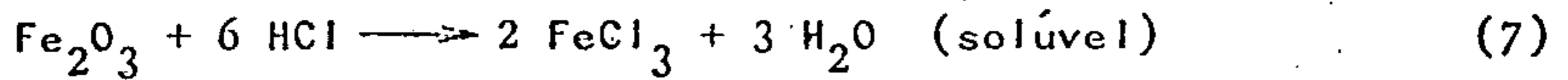
As reações que ocorrem durante as duas etapas do processo estão ilustradas abaixo:

- Fusão Alcalina:



- Lixiviação Clorídrica:





Obs.: Durante a fusão alcalina, pode ocorrer também a formação de Fe_2O_3 , devido à presença de oxigênio no meio reacional.

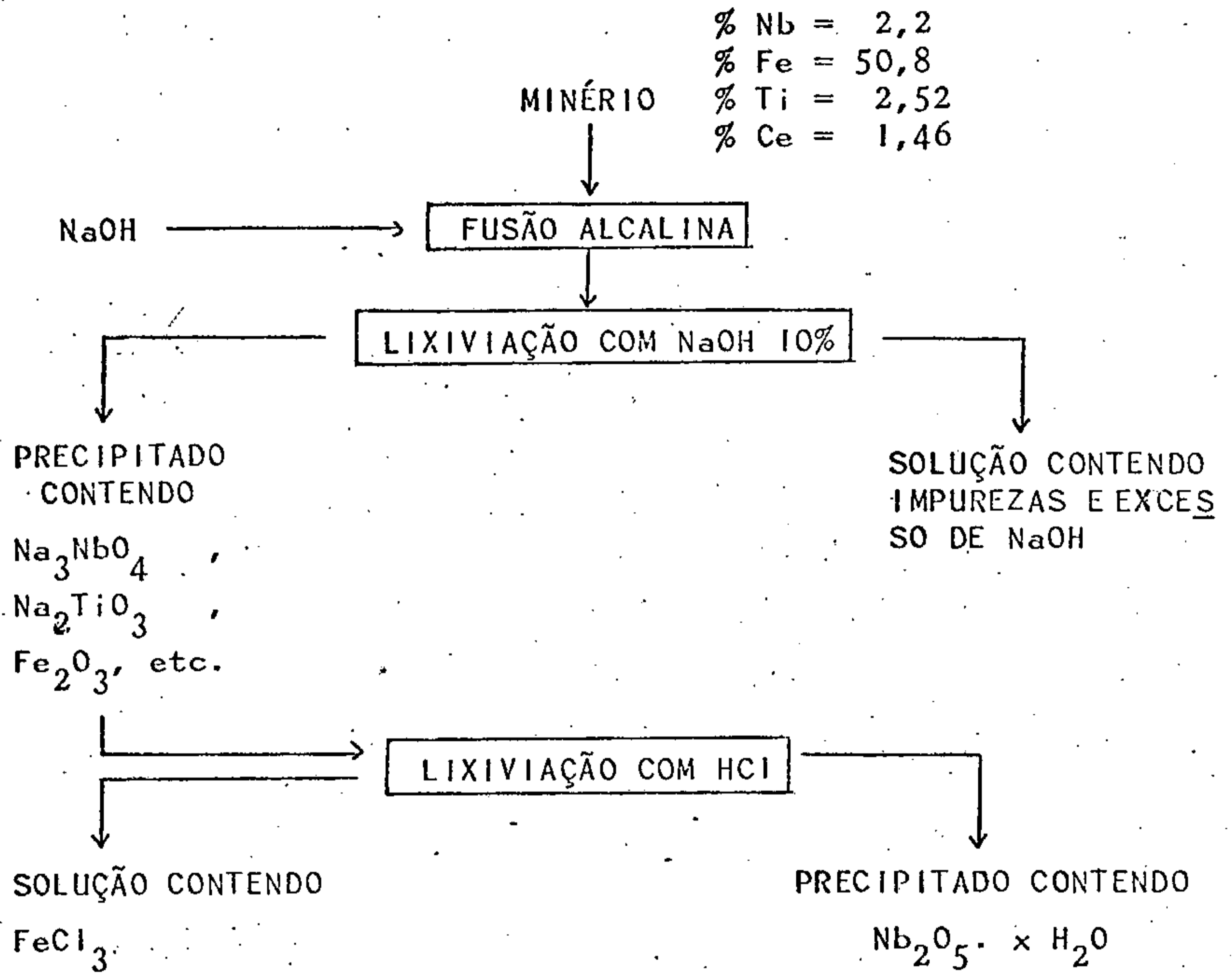
As condições experimentais dos dois testes de fusão alcalina, onde foi variado somente a quantidade de NaOH empregado, estão indicados abaixo:

Nº DO TESTE	Sól. (g)	NaOH (g)	θ (°C)	t. (h)
FA1	20	60	800	1
FA2	20	80	800	1

Tabela 13 - Condições Experimentais dos Ensaio de Fusão Alcalina.

Após a fusão, a massa fundida foi moída e lavada durante 1 hora com 500 ml de uma solução de NaOH 10% a 60°C.

O sódio residual foi então lixiviado com 90g de HCl 37% durante 4 horas a 60°C.



Obs.: Deve-se verificar como o cério se distribui durante o processo.

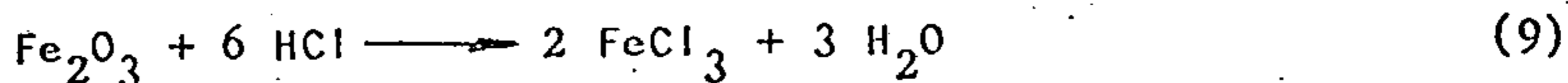
Figura I - Esquema Básico do Processo de Fusão Alcalina.

As recuperações de ferro obtidas nos testes FA1 e FA2 foram 86% e 50% respectivamente. Os resíduos finais apresentaram teores em ferro de 8,8% no teste FA1 e 14,0% no teste FA2.

Provavelmente, o resultado do teste FA2 foi inferior devido à quantidade de ácido clorídrico ser insuficiente, pois neste caso a relação minério/soda foi 1/4 e no teste FA1, foi de 1/3. A acidez final do teste FA1 foi de 15,4 g/l e do teste FA2 foi de 0,9 g/l.

6.1.3 - Lixiviação com Ácido Clorídrico

Nesta série de ensaios foi verificado o efeito da temperatura (θ), a percentagem de sólidos (%S), a concentração inicial de ácido (\mathcal{C}) e a quantidade de ácido adicionado em relação ao estequiométrico, segundo a reação indicada a seguir:



A Tabela a seguir indica as condições dos ensaios em batelada e os resultados obtidos.

Nº DO TESTE	θ (°C)	t (h)	% S	ξ_i (%)	QUANTIDADE DE HCl EM RELAÇÃO AO ESTE QUIOMÉTRICO	RECUPERAÇÃO Fe (%)
u ₁	25	1	36	37	65%	44,3
u ₂	60	1	36	37	65%	61,6
u ₃	25	1	27	37	100%	51,8
u ₄	60	1	27	37	100%	61,4
u ₅	25	1	27	27	73%	40,2
u ₆	60	1	27	27	73%	37,5

Tabela 14 - Condições Experimentais dos Ensaios de Lixiviação Clorídrica.

Foi analisado somente os resíduos dos testes U_2 e U_4 , pois apresentaram os melhores resultados. Os valores encontrados estão expostos na Tabela abaixo:

Nº DO TESTE	Ti (%)	Nb (%)	Ce (%)	Fe (%)
U_2	-	4,4	1,66	37,0
U_4	7,22	6,7	2,11	28,4

Tabela 15 - Resultados das Análises Químicas do Resíduo de Lixiviação.

Pelos resultados apresentados, parte do cério contido na amostra deve ter sofrido solubilização em alguma das etapas de lixiviação. Porém, o titânio e o nióbio permaneceram integralmente no resíduo. Nos testes U_2 e U_4 as perdas em cério foram de 38% e 52% respectivamente.

6.2 - Discussões dos Resultados e Conclusões do Tratamento Químico

Dentre as três rotas hidrometalúrgicas estudadas, a fusão alcalina com subsequente lixiviação com HCl apresentou melhores recuperações, enquanto a lixiviação sulfúrica foi a menos eficiente nas condições estabelecidas.

A recuperação máxima em ferro obtida na rota clorídrica foi de aproximadamente 61,5% nos testes U₂ e U₄ onde foi utilizado 65% e 100% da quantidade de ácido em relação à estequiométrica. Foi constatado que o tempo de 2 horas foi suficiente para ser atingido o equilíbrio quando $\theta = 25^{\circ}\text{C}$, e 8 horas quando $\theta = 60^{\circ}\text{C}$.

É possível a obtenção de elevadas recuperações tanto a 25°C quanto a 60°C (compare os testes U₂ e U₄). Uma diminuição na concentração inicial de ácido clorídrico provocou uma diminuição na extração do ferro (compare os testes U₃ e U₅).

Provavelmente a rota clorídrica não nos forneceu melhores resultados pois o ferro que se encontra na estrutura de minerais juntamente com titânio e nióbio - formando ilmeno - rutilo niobífero e/ou brookita niobífera - é de difícil solubilização, sendo necessárias condições mais energéticas, como por exemplo, a fusão alcalina.

Ao final de cada teste, foi determinada a acidez livre das lixívias e foi verificado que em todos os casos ainda havia ácido clorídrico disponível; a recuperação, porém, se manteve constante.

A maior recuperação em ferro atingida (em torno de 86%) foi no tratamento de fusão alcalina seguido de lixiviação clorídrica e o resíduo apresentou um teor de 8,8% em ferro.

Embora este trabalho tenha visado a constatação de viabilidade técnica, deve ser ressaltado que o consumo de reagentes é elevado, principalmente na rota de fusão alcalina. Por este motivo é provável que nenhuma destas rotas venha a ser economicamente viável.

6.3 - Sugestões do Tratamento Químico

Uma rota pirometalúrgica poderia ser estudada visando o melhor aproveitamento (sob ponto de vista técnico) do minério. Contudo a viabilidade econômica deste procedimento deve ser questionada.

Teoricamente o procedimento inicia com uma ustulação magnetizante cujos dados são obtidos do diagrama de equilíbrio do ferro, seus óxidos e a mistura de CO + CO₂, extraído do livro "General Metallurgy - N. Sevryukov et alii".

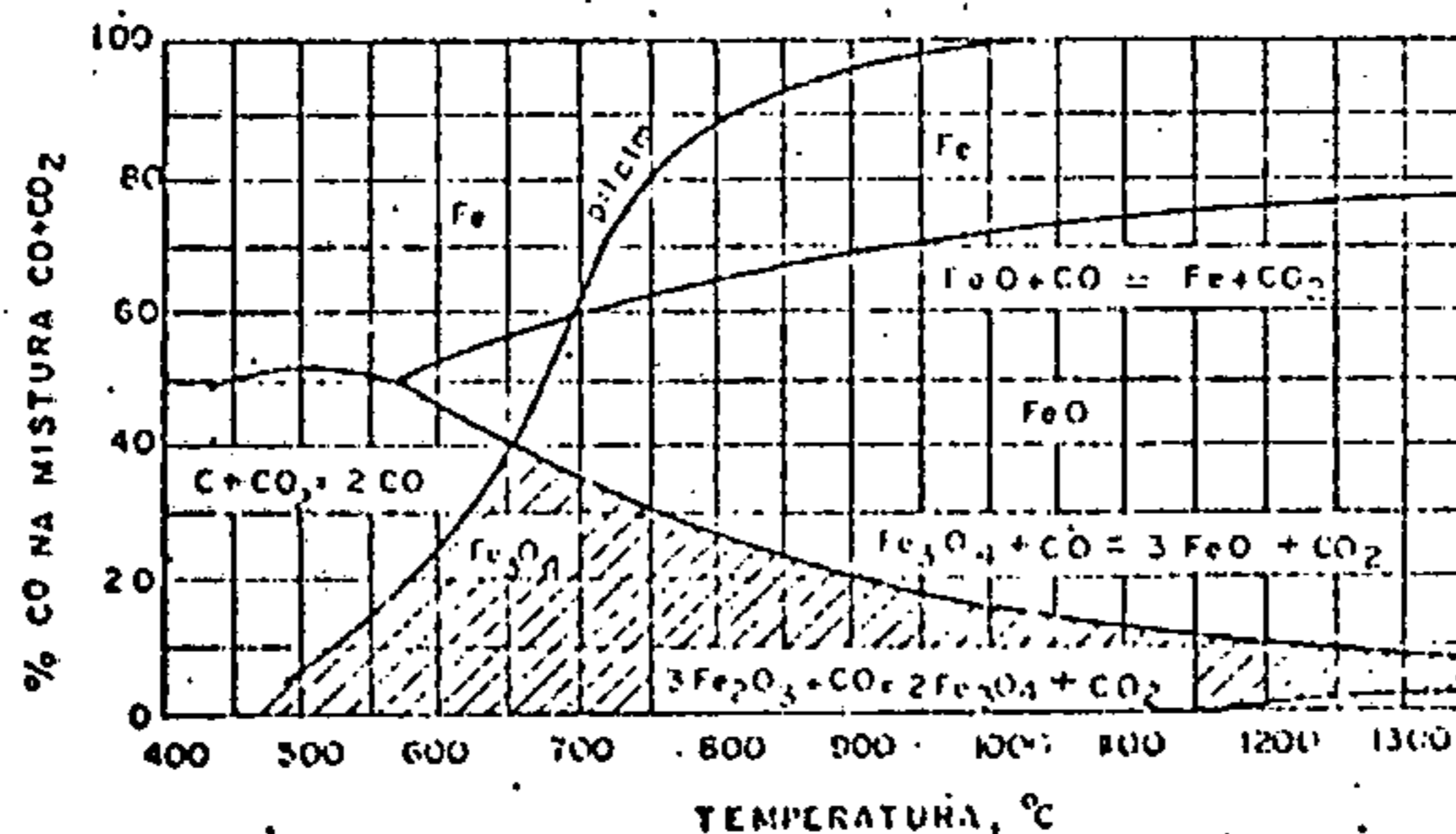
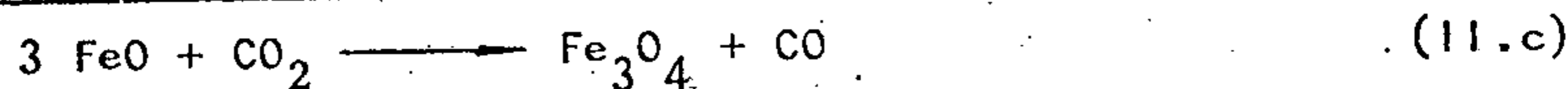
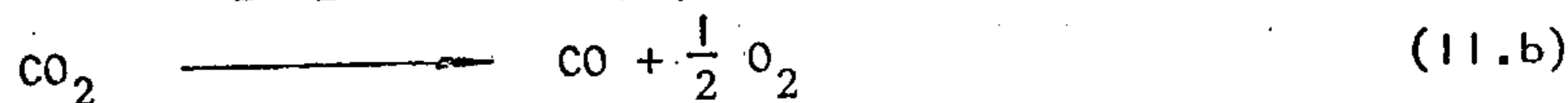
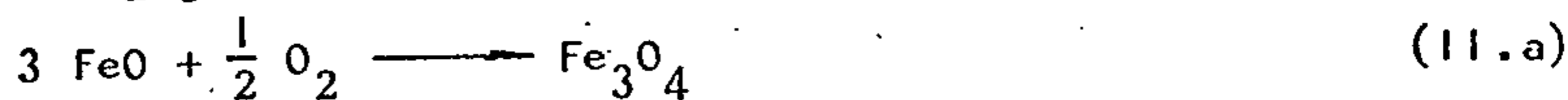
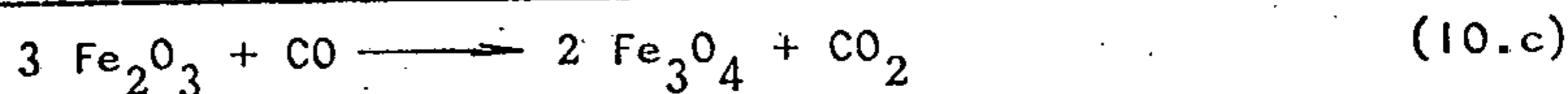
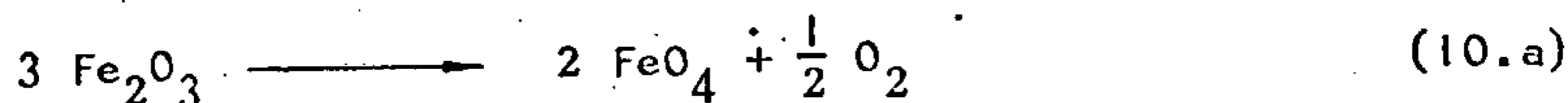


Figura 2 - Diagrama de Equilíbrio do Ferro e Mistura de CO + CO₂ versus Temperatura.

Os óxidos de ferro quando submetidos a um tratamento térmico em atmosfera controlada de CO e CO₂ reagem, conforme as equações abaixo, produzindo magnetita (Fe₃O₄).



A parte hachurada do gráfico, representa a região de formação da magnetita. Portanto, deve ser testada temperaturas de ustulação variando de 500 a 900°C e composições percentuais de CO entre 5 e 35%, conforme indicações da Figura 2.

O material após a ustulação seria submetido a campos magnéticos de intensidades variáveis para separação dos compostos de ferro, obtendo-se assim um concentrado de titânio, nióbio e terras raras que sofreria posteriormente um tratamento químico (ex.: cloração).

7. CONCLUSÕES FINAIS

1. A amostra estudada apresentou composição modal com 86,5% de óxidos de ferro (hematita e goethita), 8% de ilmeno-rutilo mais brookita, 5% de florencita e 0,5% de quartzo,

carbonato e argila. A "Head-Sample" revelou 2,2% de Nb, 2,52% de Ti, 1,06% de P, 1,46% de Ce e 50,8% de Fe(0,62% Fe⁺²).

2. Pela semelhança de raios iônicos do Nb⁺⁵ e Ti⁺⁴, a substituição do Ti pelo Nb na estrutura do rutilo (e talvez da brookita) é contrabalanceada (em carga) pela presença do Fe⁺², dando origem a um ilmeno-rutilo niobífero. Devido a isto, as propriedades magnéticas deste mineral são extremamente variáveis, podendo ainda ocorrer no próprio jazimento variedades de ilmeno-rutilo niobífero com susceptibilidades distintas. No caso de UAUPÉS notou-se um comportamento anômalo do rutilo na separação magnética (FRANTZ), isto é, o rutilo foi detectado por difração de Raios-X em todos os produtos: magnético 0,25A, magnético 0,5A, e não magnético 0,5A. Dois fatores devem ser levados em conta: 1º) ou o ilmeno-rutilo não está liberado na fração estudada, -64/400 malhas, ou 2º) existem variedades composicionais de ilmeno-rutilo no material. O estudo de micro-análise eletrônica mostrou que este último fato é mais provável, uma vez que a relação Fe-Ti-Nb varia muito de grão para grão;
3. Os ensaios de beneficiamento físico não se mostraram viáveis tecnicamente, haja visto terem sido próximos as distribuições em massa com as distribuições de Nb para todos os produtos obtidos. Duas hipóteses podem ser le

vantadas: 1ª) os minerais do nióbio não se encontram liberados na granulometria estudada (até 400 malhas), ou 2ª) não existe diferença entre as propriedades físicas dos minerais presentes.

4. Os estudos hidrometalúrgicos do minério (head sample) apresentaram a fusão alcalina com lixiviação clorídrica como a rota de maior recuperação de Nb. Contudo o consumo de reagentes, devido ao alto teor de óxidos secundários de ferro, é um fator limitante economicamente.
5. Linhas de pré-concentração dos minerais niobíferos após ustulação magnetizante de cerca de 90% da massa do minério (óxidos de ferro), tecnicamente é uma alternativa a ceitável, mas com altos gastos de energia. Deve-se observar também que teoricamente o mineral portador de nióbio possui cerca de 39% de Nb_2O_5 , que seria, neste caso, o teor máximo obtido nesta etapa de pré-concentração.

Relatório Elaborado por:

- Ana Lucia Mamede Carneiro
- Leonardo Aparício da Silva
- Marcello Mariz da Veiga
- Ney Hamilton Porphírio

Trabalho Experimental Realizado por:

- Ana Lucia Mamede Carneiro (Beneficiamento Químico)
- Leonardo Aparício da Silva (Beneficiamento Físico)
- Luiz Fernando Carvalho (Espectrografia)
- Luiz Fernando S. L. Ramos (Beneficiamento Físico)
- Luiz R. V. Pietrolungo (Difração e Ataques Químicos)
- Marcello Mariz da Veiga (Caracterização Mineralógica)
- Ney Hamilton Porphírio (Caracterização Mineralógica)
- Pedro Aurélio C. Cordeiro (Microanálise)

Supervisão: Adão Benvindo da Luz

Superintendente do CETEM
Roberto C. Villas Bôas

Departamento de Processos
José Farias de Oliveira

Divisão de Tratamento de Minérios
Adão Benvindo da Luz