



Caracterização da rocha fosfática de Angico dos Dias (Bahia) e identificação dos minerais portadores de terras raras

Mariana Gonçalves dos Santos ¹ 
Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima ^{1*} 

Resumo

O depósito de rocha fosfática carbonatítica de Angico dos Dias vem sendo explotado e tratado em uma usina de processamento a seco que inclui classificação e concentração magnética de baixa, média e alta intensidade. A fração não magnética é utilizada na produção de fertilizantes e os finos e as frações magnéticas são descartadas como rejeitos. Estudos prévios indicam relevante presença de elementos terras raras leves e baixas concentrações de tório e urânio no minério. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o minério, o concentrado e os rejeitos magnéticos da usina. Os resultados de análises químicas e mineralógicas indicam que o minério, o produto e os rejeitos são ricos em cálcio, fósforo, ferro, silício, alumínio e magnésio. O teor total de terras raras é superior a 9 g/kg no minério e 6 g/kg nos rejeitos magnéticos. Os principais constituintes do minério são: fluorapatita, hidro-biotita e vermiculita. Análises mais detalhadas mostram que cério, lantânio, neodímio e samário estão presentes na estrutura da apatita e em partículas de monazita. O cério é encontrado também em outro mineral sem associação com outros elementos terras raras. Os resultados também indicam que o processo de produção de fertilizantes, com ataque ácido, promove a lixiviação de parcela significativa de elementos terras raras leves contidos na apatita e cerianita o que pode permitir a sua recuperação sem significativos custos adicionais.

Palavras-chave: Apatita; Carbonatito; Terras raras; Lantanídeos; Fosfato.

Characterization of the phosphate rock of Angico dos Dias (Bahia) and identification of rare earth element bearing minerals

Abstract

The Angico dos Dias carbonate phosphate rock deposit has been exploited and treated in a dry processing plant that includes classification and low, medium and high intensity magnetic concentration. The non-magnetic fraction is used in the production of fertilizers and the fines and magnetic fractions are discarded as tailings. Previous studies indicate the relevant presence of light rare-earth elements and low concentrations of thorium and uranium in the ore. The objective of this work was to characterize the ore, the concentrate and the magnetic tailings of the plant. The results of chemical and mineralogical analyzes indicate that the ore, the product and the tailings are rich in calcium, phosphorus, iron, silicon, aluminum and magnesium. The total content of rare earths is greater than 9 g/kg in the ore and 6 g/kg in the magnetic tailings. The main constituents of the ore are: fluorapatite, hydrobiotite and vermiculite. More detailed analyzes show that cerium, lanthanum, neodymium and samarium are present in the structure of apatite and in monazite particles. Cerium is also found in another mineral without association with other rare earth elements. The results also indicate that the fertilizer production process, with acid attack, promotes the leaching of a significant portion of light rare earth elements contained in apatite and cerianite, which may allow their recovery without significant additional costs.

Keywords: Apatite; Carbonatite; Rare earths; Lanthanides; Phosphate.

1 Introdução

Na região de Angico dos Dias (Bahia) encontra-se um importante depósito de rocha fosfática de origem ígnea que vem sendo explotado pela empresa Galvani para produção de

fertilizantes. Os carbonatitos apresentam em média 14% de apatita. Este jazimento de fosfato residual possui teor médio de 15,4% de P_2O_5 , sendo suas rochas principais carbonatitos

¹Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil.

*Autor correspondente: lelo@ufba.br



2176-1523 © 2022. dos Santos e de Andrade Lima. Publicado pela ABM. Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

e sienitos. Estudos prévios indicam relevante presença de elementos terras raras leves e valores anormalmente baixos de tório e urânio. Os teores de terras-raras nos carbonatitos de Angico dos Dias chegam a 2,706 g/kg enquanto o teor destes elementos nas apatitas pode chegar a 7,483 g/kg [1-6].

O tratamento do minério em Angico dos Dias utiliza um processo a seco que inclui concentração magnética de baixa, média e alta intensidade para remoção da biotita e magnetita. A fração não magnética (concentrado fosfático) é utilizada na produção de fertilizantes e as frações magnéticas são descartadas como rejeitos (Figura 1).

Estudos anteriores apresentaram caracterizações tecnológicas e mineralógicas do minério de Angico dos Dias, entretanto o foco destes trabalhos foi o aproveitamento de apatita [3,6]. O depósito de Angico dos Dias apresenta concentrações relevantes de elementos terras raras, mas atualmente estes elementos não são recuperados como co-produtos ou sub-produto na produção de fertilizantes. Este trabalho tem por objetivo apresentar uma caracterização do material coletado na Unidade de Mineração de Angico dos Dias - Galvani (BA) visando compreender quais são os minerais portadores de elementos terras raras o que pode ajudar na definição de rotas para o seu aproveitamento.

2 Materiais e métodos

Para este trabalho foram utilizadas amostras coletadas na Unidade de Mineração de Angico dos Dias, especificamente: i) minério sem a fração fina, ii) concentrado fosfático, iii) rejeito 2 (concentrado magnético de baixo/médio campo, CMB/MC) e iv) rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo, CMAC). Estes pontos estão destacados na Figura 1.

Uma fração de cada amostra coletada foi enviada para análise química utilizando fluorescência de raios X e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) com dissolução total no *Activation Laboratories Ltd* (Actlabs - Canadá) (JOB#A18-01578). Para determinar as fases mineralógicas presentes nas amostras foi usado difração de raios-X com o equipamento Shimadzu XRD-6000. A caracterização térmica do concentrado magnético de alto campo foi feita por análise termogravimétrica em atmosfera inerte, utilizando uma massa inicial de 9,20 mg, temperatura entre 30 e 1000 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C/min, usando o equipamento Shimadzu DTG 60H.

Amostras do concentrado magnético de alto campo foram analisadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica

da UFBA utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6610LV.

Seções polidas do concentrado magnético de alto campo foram preparadas para análise pontual utilizando a microsonda eletrônica 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, e a microsonda eletrônica JEOL, modelo JXA-8230 com 4 espectrômetros WDS e um EDS, do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

Visando entender a solubilização dos principais elementos terras raras no minério de Angico dos Dias, realizou-se uma lixiviação diagnóstica. Foram usadas as seguintes etapas de forma sequencial, intercaladas com filtração, lavagem, secagem e pesagem: i) lixiviação com HCl a 3,5%, ii) lixiviação com HCl concentrado, iii) lixiviação com HNO₃ a 20%, iv) lixiviação com HNO₃ concentrado, v) fusão com igual massa de NaOH, lavagem e lixiviação com HCl concentrado.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização química

As análises químicas dos principais elementos contidos nas amostras da usina de Angico dos Dias podem ser vistas na Tabela 1. Os teores elevados de cálcio, fósforo, ferro, silício e alumínio denotam a presença de micas, apatitas e minerais de ferro.

A Tabela 2 apresentam a composição dos principais elementos traços. Nota-se um elevado teor de elementos terras raras nas amostras, principalmente de cério, lantânio e neodímio, que totalizam mais de 10 g/kg. Observa-se também que os teores de tório e urânio (de 20 a 50 mg/kg e 3 a 7 mg/kg, respectivamente) são relativamente baixos, o que é incomum quando há alto teor de elementos terras raras [1].

3.2 Caracterização mineralógica

As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas do minério, do produto e dos rejeitos da Unidade de Mineração de Angico dos Dias (BA).

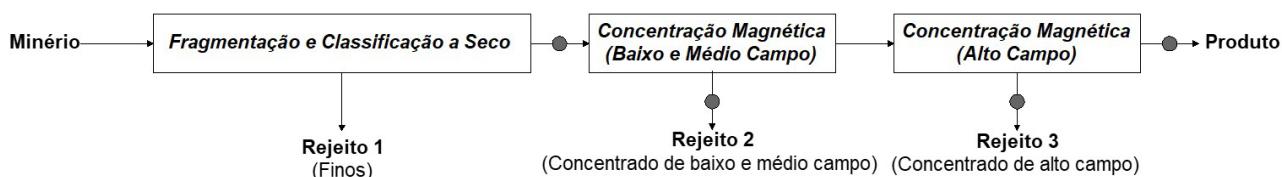


Figura 1. Esquema simplificado do processo de beneficiamento da Unidade de Mineração de Angico dos Dias – Galvani (BA), indicando os pontos onde as amostras foram coletadas.

Tabela 1. Composição dos elementos maiores (em %) nas amostras da usina de Angico dos Dias

	Minério	Produto	Rejeito 2 (CMB/MC)	Rejeito 3 (CMAC)
CaO	28,82	38,1	16,65	25,48
P ₂ O ₅	24,68	30,02	12,83	19,53
Fe ₂ O ₃	25,12	3,9	51,99	12,60
SiO ₂	5,59	11,82	7,38	19,06
Al ₂ O ₃	5,57	4,16	3,06	6,81
MgO	0,52	3,36	1,17	4,77
TiO ₂	0,73	0,33	1,94	0,70
MnO	0,47	0,13	0,39	0,32
K ₂ O	0,13	0,8	0,2	1,34
NaO ₂	0,08	0,17	0,06	0,12
F	1,34	2,09	-	-
Cl	0,06	-	-	-
Sr	0,87	0,86	0,39	0,59
Ba	0,73	0,40	0,30	0,65
Zn	0,05	0,02	0,06	0,04
Pb	0,02	0,01	0,01	0,01
LOI	5,01	4,41	3,25	7,43
Total	98,12	99,29	98,92	98,16

Tabela 2. Composição dos elementos traço (em mg/kg) das amostras da usina de Angico dos Dias

	Minério	Produto	Rejeito 2 (CMB/MC)	Rejeito 3 (CMAC)
Y	217	199	119	163
La	1910	1520	999	1250
Ce	4030	3440	2120	2670
Pr	486	436	250	328
Nd	1960	1820	1010	1330
Sm	308	297	159	214
Eu	78,6	73,2	40,5	54,7
Gd	165	161	87,3	120
Tb	15,7	15	8,4	10,9
Dy	59	55	32,3	43,4
Ho	7,4	6,8	4,2	5,7
Er	14,4	13	8,6	11,5
Tm	1,44	1,25	0,9	1,15
Yb	7,5	6,3	4,7	6,1
Lu	0,95	0,75	0,62	0,77
Th	36,4	46,1	21,4	31,9
U	4,5	6,6	3,4	4,8

Os resultados mostram que as apatitas são as espécies predominantes no minério e no produto da usina, enquanto nos rejeitos, além de apatita existem significativas concentrações de hidro-biotita e vermiculita. A presença de flogopita nos rejeitos não parece ser relevante, pois os teores de potássio das amostras são baixos.

O estudo da estabilidade térmica do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo) é apresentado a Figura 4.

Nesta análise é observada uma perda de massa total de cerca de 7%. As rochas fosfáticas apresentam desidratação entre 30 e 250 °C e em aproximadamente 150 °C ocorre a evaporação da água adsorvida na superfície. A desidroxilação começa, aproximadamente, em 300 °C; em torno de 360 °C tem início a decomposição de alguns íons de carbonato.

Normalmente a decomposição do fosfato ocorre acima de 600 °C e decomposição do carbonato de cálcio tem início em 900 °C. A vermiculita apresenta desidratação em quatro etapas: i) água adsorvida na superfície, ii) água absorvida entre as camadas, iii) água ligada ao cátion que pode ser substituído entre 250 e 300 °C e iv) desidroxilação da vermiculita entre 450 e 850 °C. A Figura 4 apresenta imagem do MEV do rejeito aquecido a 850 °C. Observa-se as camadas exfoliadas da hidro-biotita/vermiculita após a desidratação e desidroxilação gerando biotita.

Na Figura 5 é possível observar a imagem das partículas do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo) obtida através de microsonda eletrônica. A Tabela 3 apresenta as análises pontuais feitas nas partículas do rejeito 3.

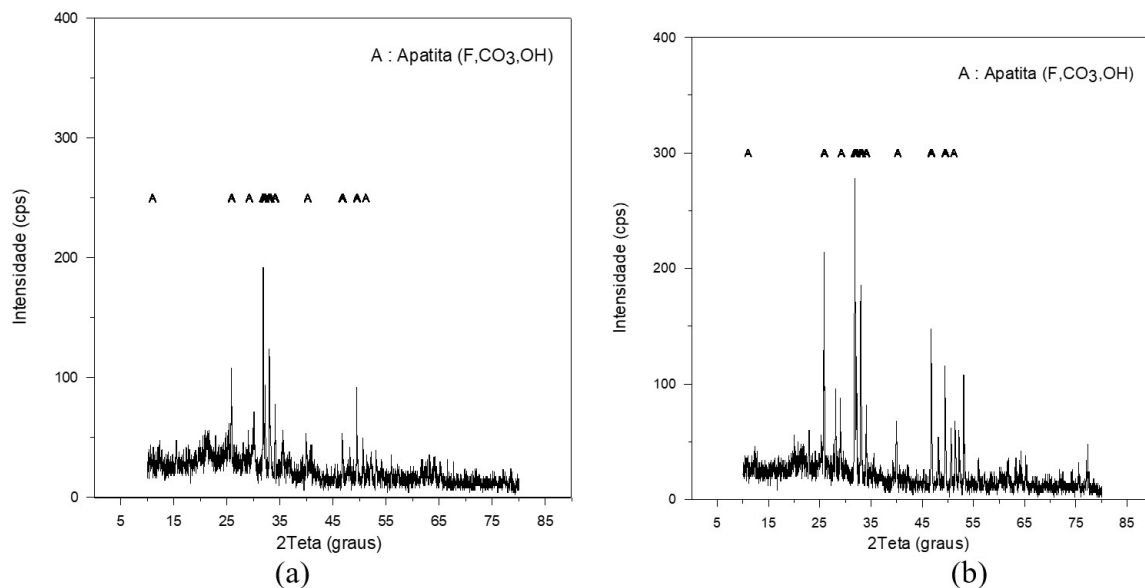


Figura 2. Difratomogramas: (a) minério sem a fração fina; (b) produto da usina.

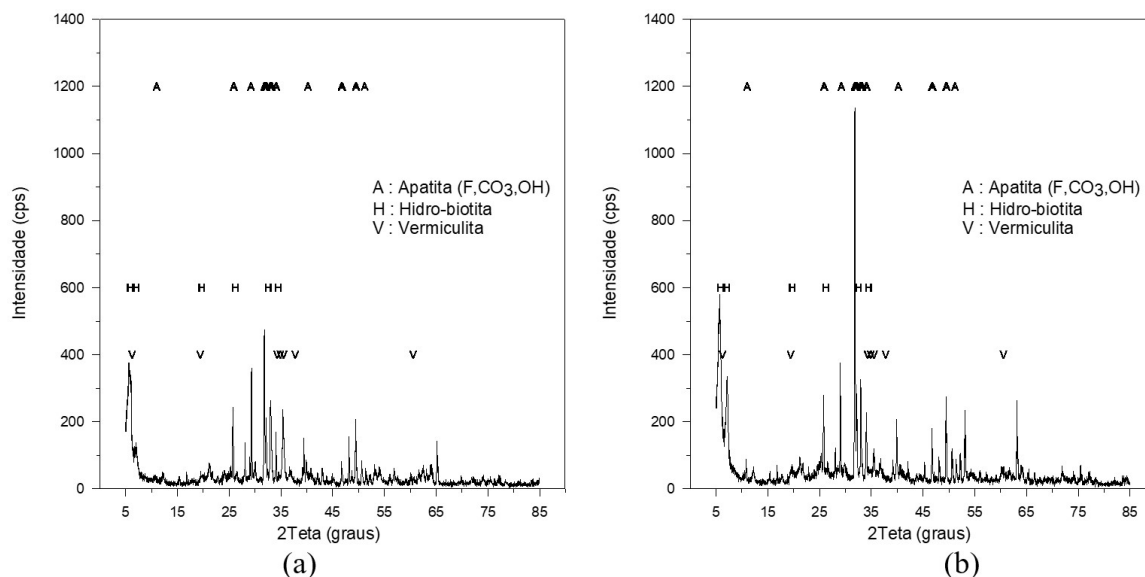


Figura 3. Difrátograma dos rejeitos: (a) Concentrado baixo/médio campo (rejeito 2); (b) Concentrado alto campo (rejeito 3).

Tabela 3. Composições (em %) dos cristais de apatita e mica na amostra do rejeito 3 (Figura 5)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Ap	Ap	Ap	Ap	Mz	Mz	Mc	Mc	Ap	Ap
CaO	52,29	53,82	53,41	53,28	0,29	0,32	1,99	1,50	53,28	55,13
P ₂ O ₅	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
SiO ₂	0,14	0,18	0,13	0,18	0,27	0,22	39,93	42,68	0,18	0,03
Al ₂ O ₃	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	10,85	11,02	0,00	0,05
MgO	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,02	15,05	16,84	0,00	0,06
K ₂ O	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	4,85	5,22	0,00	0,00
F	6,10	2,85	3,21	3,61	1,79	1,77	1,34	1,44	3,74	4,92
Cl	0,00	0,01	0,02	0,01	0,07	0,11	0,02	0,02	0,00	0,01
La ₂ O ₃	0,14	0,16	0,14	0,13	22,89	22,21	0,01	0,00	0,14	0,00
Ce ₂ O ₃	0,75	0,78	0,84	0,78	50,00	48,3	0,05	0,10	0,72	0,08
Nd ₂ O ₃	0,24	0,26	0,25	0,22	7,68	7,83	0,00	0,01	0,21	0,00

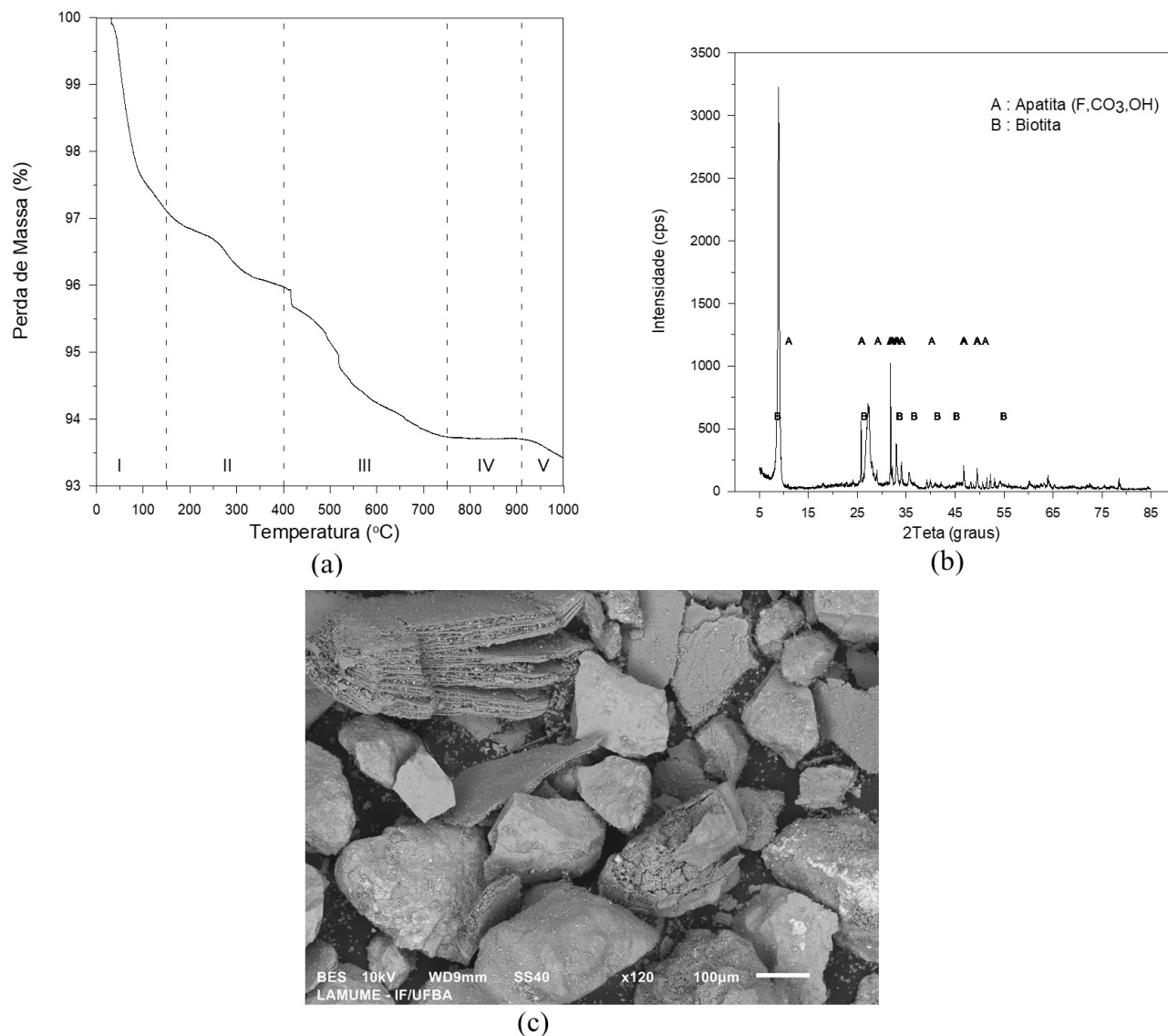


Figura 4. Tratamento térmico do Rejeito 3 (Concentrado alto campo): (a) análise termogravimétrica; (b) difratograma; e (c) Imagem no MEV após aquecimento a 850 °C.

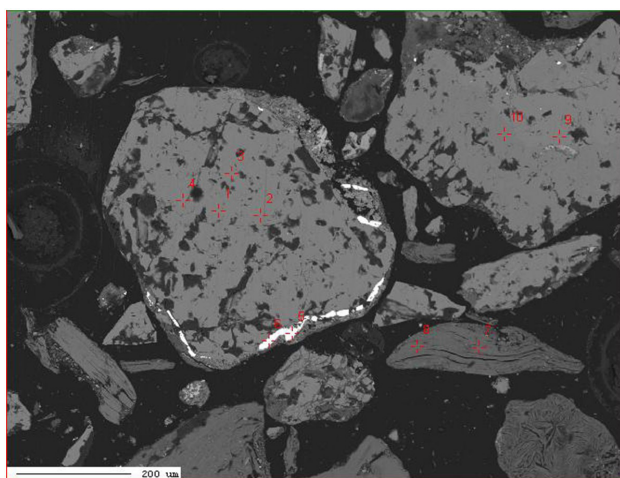


Figura 5. Imagens de partículas do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo).

Os resultados mostram que os elementos terras raras estão presentes na apatita, uma vez que esses elementos normalmente aparecem em substituição isomórfica do íon Ca²⁺. A análise obtida do grão de apatita mostra que a monazita (Mz) também pode ser encontrada como inclusões na apatita (Ap). Os pontos com altos teores de sílica, ferro, alumínio e magnésio e baixos teores dos outros elementos são micas (Mc), especificamente biotita e sua alteração para vermiculita. Nota-se que as micas apresentam baixos teores de elementos terras raras. Os pontos analisados mostram que as espécies presentes são a apatita e a biotita/vermiculita.

As Figuras 6a a 6d mostram as imagens das partículas do rejeito 3 obtidas por microsonda. Os pontos marcados nessas figuras foram analisados e os resultados da composição química nesses pontos encontram-se na Tabela 4.

É possível observar que os elementos terras raras encontram-se não só na monazita, como também na

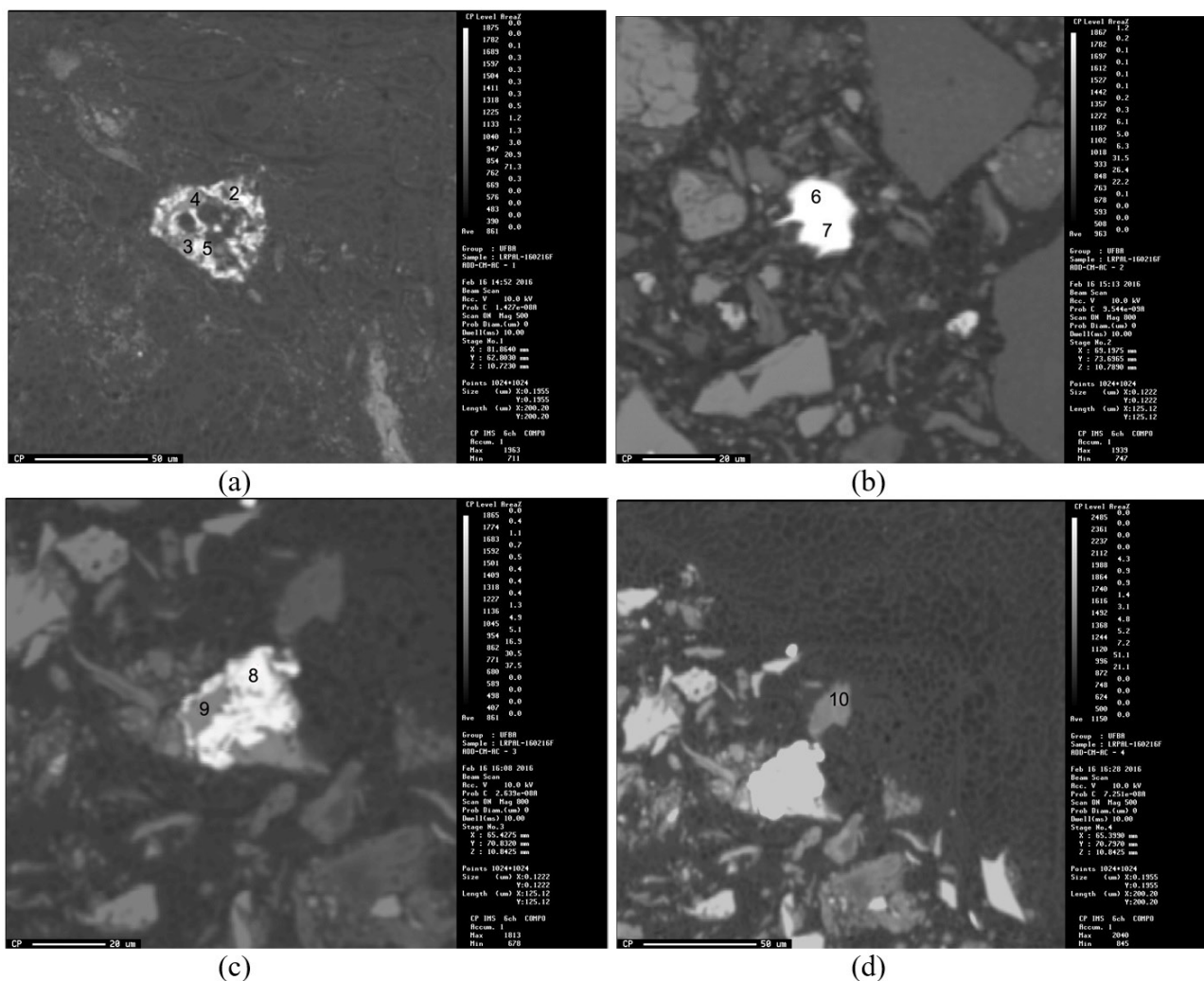


Figura 6. Imagens de partículas do do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo): (a) Pontos 2, 3, 4 e 5; (b) Pontos 6 e 7; (c) Pontos 8 e 9; (d) Ponto 10.

Tabela 4. Composição (em %) dos cristais de apatita, monazita e mica na amostra do rejeito 3 (Figura 6)

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Mz	Ap	Ap	Mz	Mz	Mz	Mz	Ap	Mc
CaO	0,61	52,88	44,76	1,60	0,23	0,19	0,34	46,11	1,71
P ₂ O ₅	32,06	42,32	32,82	36,05	33,12	32,04	32,42	42,63	0,02
SiO ₂	0,52	0,25	0,47	0,57	0,15	0,14	0,89	1,00	49,28
Al ₂ O ₃	0,31	0,21	0,19	0,63	0,11	0,05	0,17	0,17	18,61
SO ₃	0,04	0,06	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
La ₂ O ₃	12,44	0,63	0,39	13,28	22,73	22,75	15,22	2,53	0,01
Ce ₂ O ₃	29,89	2,83	0,93	27,30	34,46	34,55	33,06	9,12	0,00
Pr ₂ O ₃	3,82	0,26	0,32	3,95	2,96	3,04	3,88	0,76	0,00
Nd ₂ O ₃	16,75	1,02	0,54	16,32	9,62	9,05	14,64	2,73	0,00
Eu ₂ O ₃	0,18	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,93	0,07	0,24	0,91	0,24	0,03	0,93	0,25	0,00
ThO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,22	0,03	0,01	0,01
UO ₂	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,06

estrutura da apatita. De acordo com os teores de cálcio, fósforo e lantanídeos em cada ponto, é possível diferenciar os grãos de monazita (Mz) e os grãos de apatita (Ap).

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

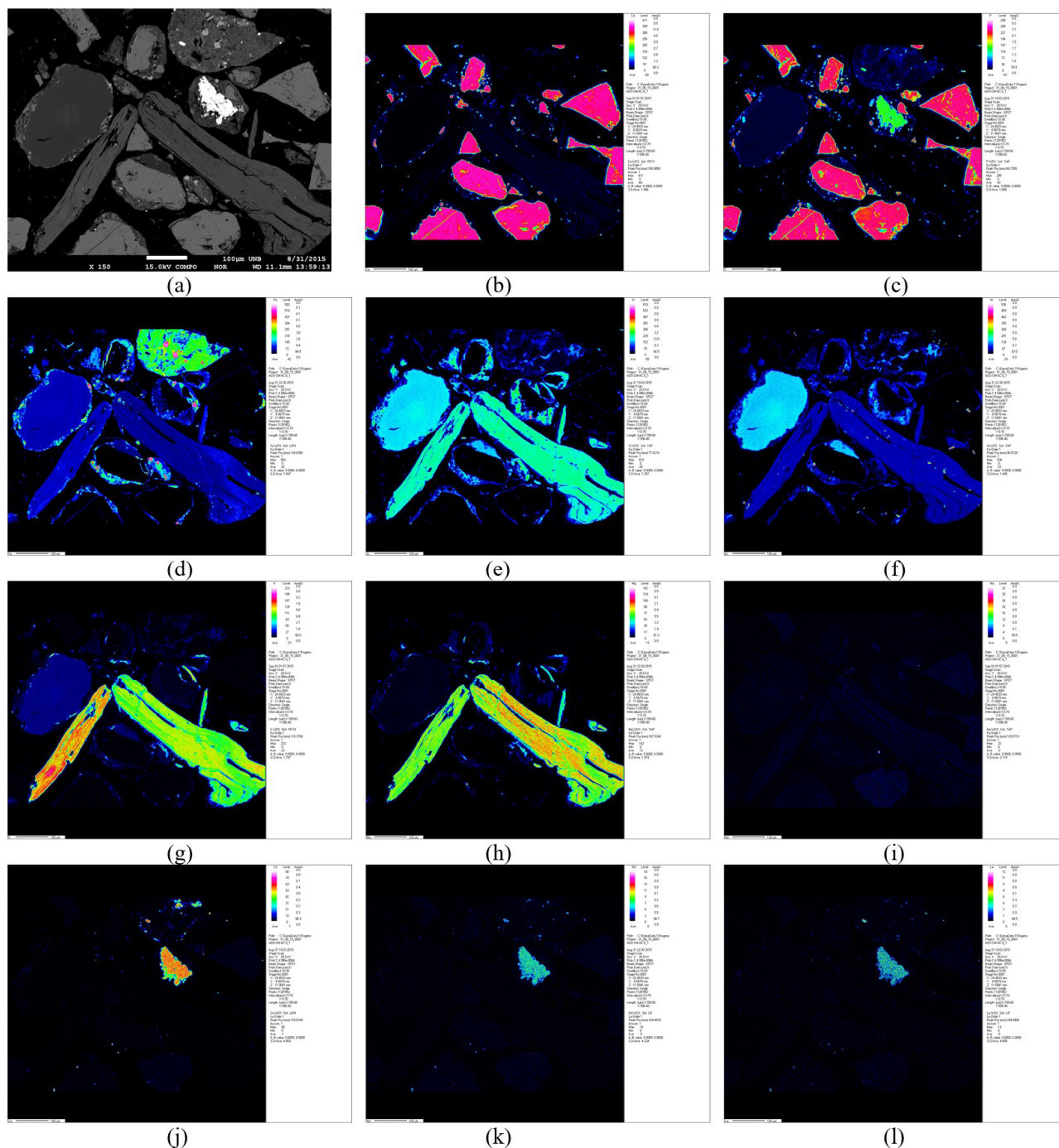


Figura 7. Distribuição dos elementos nas partículas do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo): (a) Imagem em elétrons retroespalhados; (b) Ca; (c) P; (d) Fe; (e) Si; (f) Al; (g) Mg; (h) K; (i) Na; (j) Ce; (k) Nd; (l) La.

apresentarem altos teores de cálcio são identificados como apatita. O ponto 10 tem altos teores de sílica e alumínio e baixos teores dos outros elementos indicando a presença de micas (Mc), especificamente biotita e sua alteração para vermiculita.

As Figuras 7 e 8 apresentam imagens de partículas do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo) obtidas através da microsonda eletrônica bem como análise da distribuição dos elementos dessas partículas.

O resultado do mapeamento indica a presença da apatita, minerais silicatados (micas) contendo alumínio, ferro, magnésio e potássio e da monazita. Essa primeira imagem e seu mapeamento indicam que o cério, o lantânio e o neodímio encontram-se na apatita e na monazita. Na Figura 8 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, na forma de cerianita ((Ce,Th)O₂), um

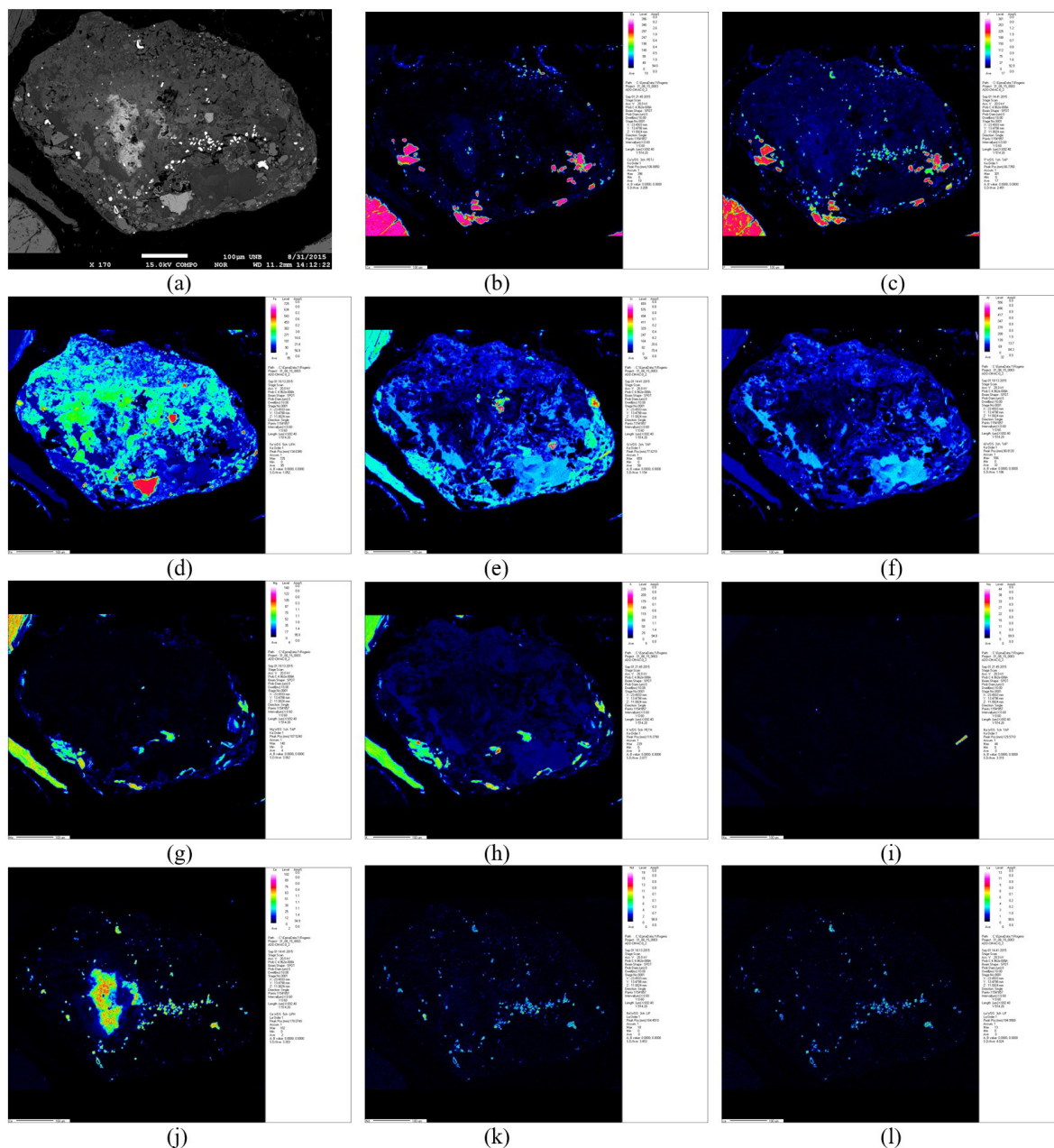


Figura 8. Distribuição dos elementos nas partículas do rejeito 3 (concentrado magnético de alto campo): (a) Imagem em elétrons retro-espalhados; (b) Ca; (c) P; (d) Fe; (e) Si; (f) Al; (g) Mg; (h) K; (i) Na; (j) Ce; (k) Nd; (l) La.

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.

A lixiviação diagnóstica feita com o minério de Angico dos Dias é sumarizado na Figura 9.

O resultado mostra que o cério tem um comportamento diferente do lantânio, do neodímio e do samário. Vale ressaltar que os minerais portadores de terras raras no presente caso são sobretudo a apatita e monazita, mas o cério se apresenta sem a companhia relevante de outras terras raras na cerianita

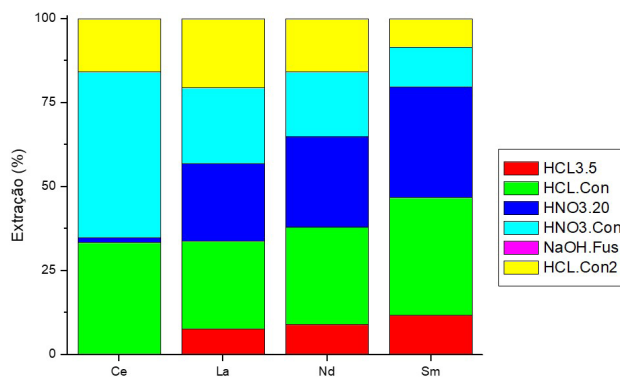


Figura 9. Lixiviação diagnóstica do minério de Angico dos Dias.

(CeO₂). A sequência da lixiviação diagnóstica comporta ácido complexante diluído, ácido complexante concentrado, ácido oxidante diluído, ácido oxidante concentrado, fusão alcalina e lixiviação com ácido complexante concentrado. Nesta sequência, os minerais mais facilmente dissolvidos liberam elementos terras raras prioritariamente. Nota-se a presença de elementos terras raras na apatita e na forma de óxidos, e os teores deles na monazita também não são desprezíveis. Estes resultados indicam que no processo de ataque ácido da apatita para produção de fertilizantes, uma parcela relevante dos elementos terras raras contidos na apatita e cerianita são dissolvidos e podem ser extraídos sem significativos custos adicionais [7].

4 Conclusões

A caracterização de amostras de alimentação, produto e rejeitos da usina de concentração a seco de minério fosfático de Angico dos Dias mostra que o material é rico em flúorapatita, hidro-biotita e vermiculita. A concentração total de elementos terras raras está entre 6 e 9 g/kg, sendo cério,

neodímio e lantânio os elementos mais abundantes. Os minerais portadores de terras raras são predominantemente a apatita e a monazita. O cério tem um comportamento diferente dos outros lantanídeos leves, como lantânio, neodímio e samário, pois no minério de Angico dos Dias este elemento está presente também na cerianita (CeO₂), que não tem associação com outros elementos terras raras. Os silicatos (biotita-vermiculita) não são portadores de elementos terras raras. O processo de produção de fertilizantes, com ataque ácido, promove a lixiviação de parcela significativa de elementos terras raras leves contidos na apatita e cerianita, o que pode permitir a sua extração sem significativos custos adicionais.

Agradecimentos

Este trabalho teve apoio financeiro do CNPq (Projetos ns. 406872/2013-9, 482362/2013-8, 313912/2018-1 e 407784/2021-7). Prof. Nilson F. Botelho e Dra. Jacqueline M. Machado (UNB) são agradecidos pelas análises com microsonda eletrônica e por valiosas sugestões.

Referências

- 1 Lápido-Loureiro FE. Terras raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas. Rio de Janeiro: CETEM; 1994.
- 2 Silva AB, Liberal GS, Grossi Sad JH, Issa A Fo, Rodrigues CS, Riffel BF. Geologia e petrologia do complexo carbonatítico de Angico dos Dias (Bahia, Brasil, uma associação carbonatítica Pré-Cambriana. *Geochimica Brasiliensis*. 1988;2:81-108.
- 3 Kahn H, Cassola MS, Oba CAI, Liberal GSE, Riffel BF. Caracterização tecnológica do minério residual de fosfato de Angico dos Dias, BA. In: *Anais do 14º Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*; 1990; Salvador. São Paulo: ABM; 1990. p. 196-211. (vol. 1).
- 4 Antonini P, Comin-Chiaramonti P, Gomes CB, Censi P, Riffel BF, Yamamoto E. The Early Proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia State, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for an enriched mantle origin. *Mineralogical Magazine*. 2003;67(5):1039-1057.
- 5 Luciano RL, Godoy AM. Geologia do complexo metacarbonatítico de Angico dos Dias, divisa Bahia/Piauí, Brasil. *Geociências UNESP*. 2017;36(2):301-314.
- 6 Mata CED, Pereira CA, Silva AC, Sousa PLR. Characterization of the Angico dos Dias alkaline-carbonatite complex for phosphate rock processing. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):12236-12243.
- 7 Habashi F. The recovery of the lanthanides from phosphate rock. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1985;35(1):5-14.

Recebido em: 2 Fev. 2022

Aceito em: 30 Ago. 2022