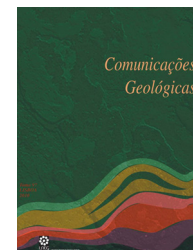


## Valorização de recursos minerais: contribuição do projecto MinReMol para uma recuperação sustentável do rênio a partir de resíduos mineiros

## Valorisation of mineral resources: contributions of MinReMol project to a sustainable rhenium recovery from mining residues

T. P. Silva<sup>1\*</sup>, M. O. Figueiredo<sup>1,2</sup>, R. Santos<sup>3</sup>, D. Oliveira<sup>1</sup>, J. P. Veiga<sup>2</sup>, M. J. Batista<sup>1</sup>



Short article  
Artigo curto

© 2014 LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP

**Resumo:** Apesar de ser um elemento disperso e escasso na natureza, as propriedades químicas e físicas do rênio tornaram este metal muito procurado para aplicações tecnológicas avançadas, aumentando assim o seu valor económico. Com o objectivo de compreender o comportamento mineroquímico do rênio no principal mineral carreador (molibdenite) tendo em vista a sua recuperação sustentável a partir de resíduos de antigas explorações mineiras portuguesas, desenvolveu-se o projecto MinReMol como contribuição para a valorização deste recurso mineral. Apresenta-se uma síntese das principais linhas de acção desenvolvidas e dos resultados obtidos, nomeadamente quanto à caracterização estrutural de molibdenites, ao despiste da especiação do rênio no composto portador (mineral ou produto de manipulação minero-metalúrgica) e à implementação de uma metodologia eficaz para análise do rênio em baixos teores.

**Palavras-chave:** Valorização de recursos, Rênio, Especiação química, Molibdenite, Resíduos mineiros.

**Abstract:** Despite being a very scarce element, the remarkable physical and chemical properties of rhenium render it a highly demanded commodity for advanced applications in important industrial fields, therefore increasing its economic value. The research project MinReMol was conceived to highlight the minerochemical behavior of rhenium in molybdenite (main natural carrier) and to improve the valorization of mineral resources, aiming at a sustainable recovery of valuable metals from old mining debris. A synopsis is presented on the main lines of action and obtained results, focusing particularly on the identification of molybdenite polytype, on rhenium speciation in the carrier compound (mineral or minero-metallurgic product) and on the implementation of a reliable methodology for the analysis of low rhenium contents.

**Keywords:** Valorisation of resources, Rhenium, Speciation, Molybdenite, Mining residues.

### 1. Introdução

O actual valor económico do rênio deve-se essencialmente à combinação de dois factores: a procura crescente em comparação com a baixa disponibilidade e as propriedades únicas do metal e das suas ligas - elevado ponto de fusão, alta densidade, elasticidade e resistividade eléctrica, entre outras. Sendo refractário e resistente à corrosão, é particularmente usado como revestimento na aviação, em ligas de alta temperatura à base de níquel. O campo de aplicação tem vindo a aumentar (Naor *et al.*, 2010), sendo usado, para além da indústria aeroespacial, também na eléctrica/electrónica, química (como catalisador na produção de gasolinas sem chumbo), nuclear e biomédica.

Foi o último elemento natural a ser descoberto e são poucos os minerais específicos que se conhecem, designadamente sulfuretos - rheniite,  $\text{ReS}_2$ , e tarkianite  $(\text{Cu, Fe})(\text{Re, Mo})_4\text{S}_8$ . A concentração média de rênio na crosta terrestre é da ordem de 1 ppb (Noddack & Noddack, 1931), ocorrendo principalmente na molibdenite,  $\text{MoS}_2$  (Fleischer, 1959) de pórfiros de cobre-molibdénio (Berzina *et al.*, 2005; Voudouris *et al.*, 2009), em pegmatitos graníticos e veios de quartzo (Ishihara, 1988). Tem também sido assinalado em gases vulcânicos (Kremenetsky & Chaplygin, 2010).

O rênio tem sido obtido como sub-produto da indústria mineira do cobre, sendo recuperado nas cinzas da ustulação de concentrados de molibdénio na forma de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (composto volátil), depois convertido em  $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$  para a extracção do metal. O maior produtor mundial é actualmente o Chile, seguido dos Estados Unidos, Perú e Polónia (Salazar & McNutt, 2012). Não foi ainda completamente esclarecida a hipótese de o teor em Re da molibdenite estar estruturalmente condicionado, podendo este metal formar uma fase específica e concentrar-se em nanodomínios, ou substituir o ião  $\text{Mo}^{4+}$  de uma forma aleatória. Efectivamente, o raio iónico do rênio com a valência formal mais estável ( $\text{Re}^{4+}$ ) é semelhante ao dos iões  $\text{Mo}^{4+}$  e  $\text{W}^{4+}$  apesar de estes metais estarem em colunas distintas na Tabela Periódica; no entanto, de um modo geral, o comportamento

<sup>1</sup>LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Unidade de Recursos Minerais e Geofísica, Estrada da Portela, Apartado 7586, 2610-999 Amadora, Portugal.

<sup>2</sup>CENIMAT/13N – Centro de Investigação em Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

<sup>3</sup>LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral, Rua da Amieira, Apartado 1089, 4466-956 S. Mamede de Infesta, Portugal.

\*Autor correspondente / Corresponding author: [teresa.pena@lneg.pt](mailto:teresa.pena@lneg.pt)

mineroquímico do rénio é mais próximo do molibdénio do que do tungsténio.

O elevado interesse económico da recuperação do rénio a partir de resíduos da exploração mineira de sulfuretos polimetálicos (Figueiredo *et al.*, 2012) foi evidenciado através do projecto europeu ProMine (FP7-NMP-2008-LARGE-2, 228559) no âmbito da iniciativa sobre matérias-primas, tendo fundamentado a ideia exploratória e inovadora de pesquisar o rénio em molibdenites portuguesas. Neste trabalho descrevem-se as principais linhas de acção e os resultados obtidos no decorrer de um projecto exploratório tendo o LNEG como Instituição Proponente e única Instituição Participante – MinReMol, Mineroquímica do rénio na molibdenite: contribuição para a recuperação sustentável deste metal escasso a partir de resíduos mineiros (referência EXPL/AAG-REC/0978/2012) – como contributo para uma recuperação sustentável do rénio a partir de resíduos mineiros.

## 2. Objectivos previstos e resultados alcançados

O objectivo principal do projecto MinReMol é contribuir para a recuperação do rénio – um metal escasso com múltiplas aplicações tecnológicas – a partir de resíduos de antigas explorações mineiras, promovendo assim a valorização dos recursos minerais. A sustentabilidade do processo de recuperação basear-se-á necessariamente numa melhor compreensão do comportamento mineroquímico do rénio, tanto no carreador natural (molibdenite), como em produtos de manipulação minero-metalúrgica. Os alvos deste estudo são, por isso, locais de antigas explorações mineiras onde a ocorrência de molibdenite foi assinalada no Norte e Centro do País, frequentemente associada a mineralizações tungstíferas, assim como resíduos mineiros da exploração de jazigos de sulfuretos.

Os resultados mais relevantes serão seguidamente apresentados no âmbito de cada uma das linhas de acção desenvolvidas.

### 2.1. Caracterização estrutural das molibdenites: identificação do politipo

A estrutura do  $\text{MoS}_2$  natural (molibdenite) foi determinada há cerca de noventa anos (Dickinson & Pauling, 1923) e baseia-se numa sequência de camadas [S-Mo-S], com os catiões  $\text{Mo}^{4+}$  em coordenação prismática entre duas camadas de empacotamento denso de aniões  $\text{S}^{2-}$  sobrepostas. A existência de tais camadas e a forma como se podem acomodar dá origem ao chamado politipismo (Traill, 1963; Takeuchi & Nowacki, 1964). De acordo com a notação de empacotamentos compactos (Lima-de-Faria & Figueiredo, 1990), o politipo mais comum na natureza (hexagonal, 2H) tem uma sequência [AABB...], enquanto o politipo romboédrico (3R) apresenta uma sequência de camadas [AABBCC...], tendo sido assinalado há cinquenta anos numa molibdenite das minas da Panasqueira (Clark, 1965). Entre os sucessivos módulos prismáticos [S-Mo-S], os interstícios octaédricos e tetraédricos gerados pelo empacotamento compacto [S-S]

podem ser ocupados por  $\text{Re}^{4+}$  dando lugar a nanodomínios dispersos de outra fase. Como se referiu, o eventual condicionamento imposto à incorporação de Re pelo politipo da molibdenite (Frondel & Wickman, 1970; Wickman & Smith, 1970), carece ainda de uma análise estrutural aprofundada.

A identificação do politipo em exemplares de molibdenites provenientes do Museu de Jazigos Minerais Portugueses (LNEG, S. Mamede de Infesta) efectuou-se por difracção de raios-X (DRX), após moagem da amostra com vidro para minimizar a orientação preferencial dos cristais foliáceos da molibdenite. Na figura 1 comparam-se os difractogramas de duas molibdenites das minas de tungsténio da Borralha com politipismo distinto e na tabela 1 listam-se os politipos identificados em várias molibdenites portuguesas.

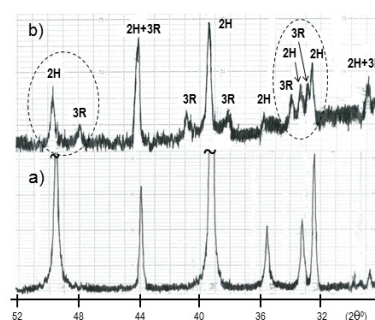


Fig. 1. Difractogramas de molibdenite obtidos com ampola de cobre (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). a) Borralha 1, politipo 2H; b) Borralha 2, politipos 2H e 3R.

Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of molybdenite (Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). a) Borralha 1, polytype 2H; b) Borralha 2, polytypes 2H and 3R.

Tabela 1. Difractogramas de molibdenite obtidos com ampola de cobre (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). a) Borralha 1, politipo 2H; b) Borralha 2, politipos 2H e 3R.

Table 1. X-ray powder diffraction pattern of molybdenite (Cu  $K\alpha$  radiation,  $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). a) Borralha 1, polytype 2H; b) Borralha 2, polytypes 2H and 3R.

Proveniência (mina – local) da amostra de molibdenite ( $\text{MoS}_2$ )	Politipos
Mosqueiros – Trancoso	2H
Venturinha – Penalva do Castelo	2H + 3R (vtg)
Cubos - Mangualde	2H
Borralha 1 – Montalegre	2H
Borralha 2 – Montalegre	2H + 3R
Salto do Lobo – Montalegre	2H

### 2.2. Despiste da ocorrência de rénio e caracterização do estado de ligação/especiação

A verificação da presença de rénio utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimentos de onda (FRX-DCO) envolve

dificuldades decorrentes da interferência da risca Mo  $K\alpha_2$  (2ª ordem) sobre a risca diagnose Re  $La_1$  (1ª ordem) face ao diferencial de concentração dos dois metais (Fig. 2).

O estudo do estado de ligação/especiação por espectroscopia de absorção de raios X (X-ray Absorption Near-Edge spectroscopy, XANES) utilizando a radiação de sincrotrão foi concretizado através da experiência CH-3421, realizada no ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble/França) ainda antes do início formal do projecto. Espectros XANES da descontinuidade Re- $L_3$  recolhidos de várias molibdenites possibilitaram uma primeira abordagem ao modo de alojamento do rênio, apontando a uma substituição aleatória Re-Mo e não à formação de nanofases (Silva *et al.*, 2013). Comparativamente, os espectros obtidos de resíduos da mina de São Domingos recolhidos na Achada do Gamo, junto à antiga fábrica do enxofre, coadunaram-se mais com ligações Re-O por analogia com espectros recolhidos de compostos sintéticos usados como modelo (Figueiredo *et al.*, 2013; 2014).

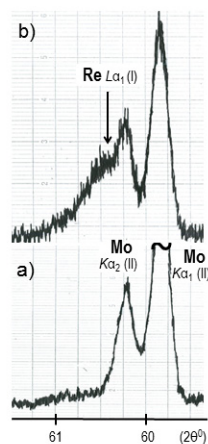


Fig. 2. Teste da presença de rênio por FRX-DCO utilizando uma ampola de ródio e um cristal analisador  $LiF_{220}$ . a) Molibdenite da Borralha 1; b) Amostra de mineralizações sulfurosas de Merlin/Austrália, ricas em Mo e Re (teor em Re de cerca de 10 ppm, Reeve & Friedland, 2009).

Fig. 2. Assessment of rhenium by XRF-WDS using a rhodium tube and a  $LiF_{220}$  analyzing crystal. a) Molybdenite from Borralha 1; b) Sample from the high-grade body of Mo and Re sulphide mineralization from Merlin/Australia (Re content about 10 ppm, Reeve & Friedland, 2009).

### 2.3. Quantificação do rênio por ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS) é especialmente adequada à determinação de Re pela elevada sensibilidade analítica. Contudo, o desempenho na análise de materiais geológicos é frequentemente afectado por diversos factores: efeitos de matriz (supressão e/ou melhoria do sinal analítico), interferências poliatômicas e isobáricas, flutuação do sinal analítico e efeitos de memória.

Para a determinação de Re em molibdenites por ICP-MS a maneira mais simples de reduzir os efeitos de matriz e dos teores salinos é a utilização de grandes factores de diluição, o que compromete a qualidade dos resultados analíticos para teores em Re muito baixos. Recentemente,

tem sido utilizado o composto N-benzoil-Nfenilhidroxilamina (BPHA) em solução de  $CHCl_3$  (clorofórmio) para separar Re e elementos do grupo da platina, de elementos interferentes, Zr, Mo, Hf, e W (Shinotsuka & Suzuki, 2007; Li *et al.*, 2010). O BPHA actua como um típico agente quelante, mesmo sob elevadas concentrações de ácido, e extrai selectivamente iões tetra-, penta- e hexavalentes a partir de soluções fortemente ácidas, sendo por isso adequado para a remoção de elementos da matriz e interferentes. Combinando a digestão das molibdenites com água-régia invertida em reactor fechado, com a extracção em solvente ( $CHCl_3$ ) utilizando o BPHA e posterior separação por permuta iónica com a resina AG50W-X8 (Fig. 3), foi possível otimizar um processo eficaz de separação do rênio.

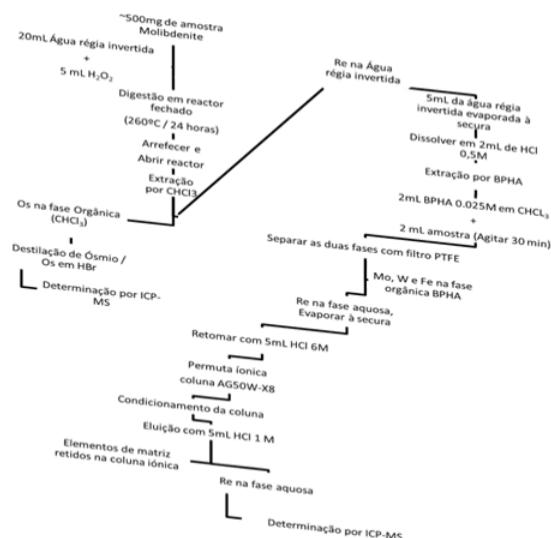


Fig. 3. Esquema da separação de Re e Os para análise por ICP-MS.

Fig. 3. Sketch of Re plus Os separation for ICP-MS analysis.

### 3. Considerações finais

A avaliação crítica do procedimento implementado para análise do rênio encontra-se ainda em curso. Paralelamente está agendada uma nova experiência de espectroscopia de absorção a realizar no ESRF, focalizada na análise de descontinuidades de absorção do rênio e do tungstênio como contribuição para uma futura recuperação sustentável destes metais a partir de resíduos acumulados na mina da Panasqueira.

### Agradecimentos

Este trabalho é um contributo do Projecto MinReMol (ref<sup>a</sup> EXPL/AAG-REC/0978/2012) financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade (COMPETE: FCOMP-01-0124-FEDER-027516) e por Fundos Nacionais através da FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia).

Agradece-se o suporte financeiro da UE para a realização no ESRF da experiência CH-3421, “The

binding state of rhenium in its natural carrier, molybdenite: a XANES study through the *L*-edges”, bem como o apoio dos cientistas da linha BM-23 durante a experiência.

Os autores afiliados ao CENIMAT/13N agradecem o suporte da FCT através do Projecto Estratégico LA25-2013-2014 (ref<sup>a</sup> PEst-C/CTM/LA0025/2013-14).

## Referências

- Berzina, A.N., Sotnikov, V.I., Economou-Eliopoulos, M., Eliopoulos, D.G., 2005. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, **26**, 91-113.
- Clark, A.H., 1965. Rhombohedral molybdenite from the Minas da Panasqueira, Beira Baixa, Portugal. *Mineralogical Magazine*, **35**, 69.
- Dickinson, R.G., Pauling, L., 1923. The crystal structure of molybdenite. *Journal of the American Chemical Society*, **45**, 1466-1471.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Batista, M.J., Veiga, J.P., de Oliveira, D.P., 2013. Opportunities for recovering critical raw materials from mine wastes: the type-case of rhenium in residues from the exploitation of old Portuguese mines. *Book of Abstracts WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities, 2<sup>nd</sup> International Conference*, Braga, Portugal, 163-164.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Veiga, J.P., de Oliveira, D., Batista, M.J., 2012. Rhenium in waste material of the sulphur factory from the S. Domingos mine (Iberian Pyrite Belt, southern Portugal): an X-ray absorption spectroscopy approach. *Actas do 9<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry*, Aveiro, Portugal, 209 p.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Veiga, J.P., de Oliveira, D., Batista, M.J., 2014. Towards the recovery of by-product metals from mine wastes: an X-ray absorption spectroscopy study on the binding state of rhenium in debris from a centennial Iberian Pyrite Belt mine. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **2**, 135-143.
- Fleischer, M., 1959. The geochemistry of rhenium, with special reference to its occurrence in molybdenite. *Economic Geology*, **54**, 1406-1413.
- Fronde, J.W., Wickman, F.E., 1970. Molybdenite polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally-occurring polytypes of molybdenite. *American Mineralogist*, **55**, 1857-1875.
- Ishihara, S., 1988. Rhenium contents of molybdenites in granitoid-series rocks in Japan. *Economic Geology*, **83**, 1047-1051.
- Kremenetsky, A.A., Chaplygin, I.V., 2010. Concentration of rhenium and other rare metals in gases of the Kudryavy volcano (Iturup Island, Kurile Islands). *Doklady Earth Sciences*, **430**, 114-119.
- Li, J., Zhong, L., Tu, X., Liang, X., Xu, J., 2010. Determination of rhenium content in molybdenite by ICP-MS after separation of the major matrix by solvent extraction with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine. *Talanta*, **81**, 954-958.
- Lima-de-Faria, J., Figueiredo, M.O., 1990. Standard sheets for condensed models of crystal structures. I. *Structures Based on Close Packings*. *Garcia de Orta, Série Geologia*, **13**, 43-58.
- Naor, A., Eliaz, N., Gileadi, E., Taylor, S.R., 2010. Properties and applications of rhenium and its alloys. *AMMTIAC Quarterly*, **5**, 11-15.
- Noddack, I., Noddack, W., 1931. Die Geochemie des Rheniums. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **154**, 207-244.
- Reeve, P., Friedland, R. 2009. High-grade molybdenum and rhenium intercepts drilled on Ivanhoe Australia's Merlin Project, [http://www.ivanhoe-mines.com/i/pdf/2009-03-24\\_IAL\\_NR.pdf](http://www.ivanhoe-mines.com/i/pdf/2009-03-24_IAL_NR.pdf)
- Salazar, K., McNutt, M.K., 2012. *Mineral commodity summaries 2012*. US Geological Survey, Reston, Virginia.
- Shinotsuka, K., Suzuki, K., 2007. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction. *Analytica Chimica Acta*, **603**, 129-139.
- Silva, T.P., Figueiredo, M.O., de Oliveira, D.P., Veiga, J.P., Batista, M.J., 2013. Molybdenite as a rhenium carrier: First results of a spectroscopic approach using synchrotron radiation. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **1**, 207-211.
- Takeuchi, Y., Nowacki, W., 1964. Detailed crystal structure of rhombohedral MoS<sub>2</sub> and systematic deduction of possible polytypes of molybdenite. *Schweizer Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **44**, 105-120.
- Trill, R.J., 1963. A rhombohedral polytype of molybdenite. *The Canadian Mineralogist*, **7**, 524-526.
- Voudouris, P.C., Melfos, V., Spry, P.G., Bindi, L., Kartal, T., Arikas, K., Moritz, R., Ortelli, M., 2009. Rhenium-rich molybdenite and rheniite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implications for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization. *The Canadian Mineralogist*, **47**, 1013-1036.
- Wickman, F.E., Smith, D.K., 1970. Molybdenite polytypes in theory and occurrence. I. Theoretical considerations of polytypism in molybdenite. *American Mineralogist*, **55**, 1843-1856.