



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

FRANCIOLLI DA SILVA DANTAS DE ARAÚJO

**FLOTAÇÃO DE MINERAIS PORTADORES DE TERRAS RARAS DE DEPÓSITOS
DE GOIÁS**

CATALÃO – GO

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO

INSTITUTO DE FÍSICA

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCAT), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCAT é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Tese

2. Nome completo do autor:

FRANCIOLLI DA SILVA DANTAS DE ARAÚJO

3. Título do trabalho

FLOTAÇÃO DE MINERAIS PORTADORES DE TERRAS RARAS DE DEPÓSITOS DE GOIÁS

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento: [X] SIM [] NÃO¹

[¹] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs.: Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor



Documento assinado eletronicamente por **Francioli da Silva Dantas de Araújo, Usuário Externo**, em 28/05/2024, às 21:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE CARLOS SILVA, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/06/2024, às 11:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0073110** e o código CRC **E371C181**.

FRANCIOLLI DA SILVA DANTAS DE ARAÚJO

**FLOTAÇÃO DE MINERAIS PORTADORES DE TERRAS RARAS DE DEPÓSITOS
DE GOIÁS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Catalão como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Exatas e Tecnológicas.

Área de Concentração: Métodos da Ciência e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Caracterização e Desenvolvimento de Moléculas e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva

Coorientadora: Prof. Dra. Elenice Maria Schons Silva

CATALÃO – GO

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Araújo, Franciulli da Silva Dantas de
Flotação de minerais portadores de terras raras de depósitos de Goiás / Franciulli da Silva Dantas de Araújo. - 2024.
127, CXXVII f.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva; co-orientadora Profa. Dra. Elenice Maria Schons Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Física, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, Catalão, 2024.

Bibliografia.

Inclui mapas, fotografias, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Terras raras. 2. Flotação. 3. Caracterização tecnológica. I. Silva, André Carlos, orient. II. Título.

CDU 5

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 5 da sessão de Defesa de Tese de Doutorado aluno **FRANCIOLLI DA SILVA DANTAS DE ARAÚJO**, que confere o título de Doutor em **CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**, na área de concentração **Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais**.

Ao dez dias do mês de novembro de dois mil é vinte três, a partir das 08:00Hrs, em sala na forma remota pelo <https://meet.google.com/dtr-hjfk-mwe>, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DE FLOTAÇÃO COMO ROTA PARA BENEFICIAMENTO DE TERRAS RARAS DO ESTADO DE GOIÁS**”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador Professor Doutor **ANDRÉ CARLOS SILVA (UFCAT)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor **DENILSON DA SILVA COSTA / (UFG)**, membro titular externo, Professor Doutor **HOMERO DELBONI JUNIOR / USP**, membro titular externo, Professor Doutor **LUIZ ROGERIO PINHO DE ANDRADE LIMA (UFBA)**, membro titular externo, Professor Doutor **MOACIR MEDEIROS VERAS (UFPI)**, membro titular externo, Professora Doutora **DÉBORA NASCIMENTO SOUSA (IFG)**, membro titular externa e Professora Doutora **ELENICE MARIA SCHONS SILVA (UFCAT)**, coorientadora. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido o candidato **APROVADO** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **ANDRE CARLOS SILVA**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, no **aos dez dias do mês de novembro de dois mil é vinte três**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

FLOTAÇÃO DE MINERAIS PORTADORES DE TERRAS RARAS DE DEPÓSITOS DE GOIÁS



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE CARLOS SILVA, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/11/2023, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ELENICE MARIA SCHONS SILVA, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/11/2023, às 20:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Débora Nascimento Sousa registrado(a) civilmente como Débora N Sousa, Usuário Externo**, em 01/12/2023, às 10:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Moacir Medeiros Veras, Usuário Externo**, em 01/12/2023, às 10:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Homero registrado(a) civilmente como Homero Delboni Junior, Usuário Externo**, em 01/12/2023, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **DENILSON DA SILVA COSTA, Usuário Externo**, em 04/12/2023, às 10:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima, Usuário Externo**, em 04/12/2023, às 21:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0007742** e o código CRC **B9B0BCA6**.

Os Programas de Pós-Graduação stricto sensu em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

Dedicatória

À Paula, amada esposa, Pedro e Nathanael, amados filhos, por embarcarem comigo nessa grande aventura e permanecerem firmes e fortes, apesar dos ventos que nos empurravam para fora da rota ou das calmarias que nos faziam estagnar. Vocês são farol e porto seguro.

“Mostre a uma humana uma porta fechada e, não importa quantas portas abertas encontre, ela será assombrada pelo que pode estar por trás dela.”

— Abaddon's Gate

AGRADECIMENTOS

Um trabalho acadêmico pode ter poucos autores, mas é uma construção coletiva que só se torna possível graças a enorme rede de apoio que nos cerca. Inserida em um contexto de pandemia, essa rede se torna ainda mais relevante para a manutenção de nossa saúde física, mental e espiritual. Dessa forma, expresso os meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que fizeram parte desta construção:

Ao professor José Yvan Pereira Leite (*in memoriam*), pelos ensinamentos e incentivos durante os longos anos que estive sob sua orientação. Sem sua ligação, essa história nem teria começado.

Ao professor Jorge Henriques (*in memoriam*), pela amizade, parceria e irreverência que inspiram aqueles que podiam chamá-lo de “amigo”.

Aos amigos Ramon Vinhas, Luís Silva, Carlos da Mata e José Leonardo, abduzidos pelo espírito colaborativo do LaMPPMin.

Ao recém-descoberto irmão, Neilton Tapajós, que renovou os ânimos quando chegou à Catalão com sua família, trazendo um gostinho do norte na forma de experiências gastronômicas, parceria e conversas, científicas ou não.

A todos os bolsistas e estagiários do LaMPPMin com quem tive o prazer de conviver e aprender, fosse durante a execução de experimentos ou nos fantásticos cafés com bolos à tarde.

Ao Tharik Bueno e Isaac Newton, que estiveram diretamente envolvidos no projeto, por suas inestimáveis colaborações.

Ao Cristiano, Daniel, Gabriel, Jaciany, Joel, Leandro, Luis, Paulo, Luiz, Nayara, Arthur e muitos outros.

Aos meus amigos Karol Silva, Suzana Araújo, Jeferson Antunes, Ingridy Moreira, Júnio Augusto, Artemis e Vitória, que embarcaram na ideia de se tornaram podcasters e contribuíram tanto com essa rede de apoio de que tanto falávamos.

Aos meus orientadores, Dr. André Carlos Silva e Dra. Elenice Maria Schons Silva, que provaram ser mais do que orientadores, exemplos de seres humanos, que hoje posso chamar de amigos, e que acreditaram mais em mim, do que eu mesmo.

Ao IFAP pela concessão do afastamento, ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado Acadêmico para Inovação DAI – Processo 140395/2019–9.

Ao INCT-Pátria pelo custeio de grande parte das análises realizadas.

E a Deus, por conduzir essa jornada de forma harmônica.

RESUMO

Os elementos de terras raras (ETR) são protagonistas na transição energética e desenvolvimento de uma matriz mais sustentável, contudo, a China ao longo dos anos passou a dominar isoladamente este mercado. Muitos países passaram a incluir os ETR como elementos estratégicos e a investir esforços na sua produção. O Brasil possui a terceira maior reserva mundial, mas participou, em 2021, com apenas 0,2% da produção global. Estudos revelam que as reservas brasileiras podem ser muito maiores, superando inclusive as chinesas, mas ainda há a necessidade de desenvolver rotas capazes de viabilizar essa produção. Neste estudo foram realizados testes de flotação em três minérios de diferentes localidades do estado de Goiás, onde se encontram depósitos potenciais para a produção de ETR. Foram testados diferentes coletores, depressores e faixas de pH, em uma única etapa de flotação (*rougher*) objetivando recuperações metalúrgicas e elevações de teor. Como coletores foram testados o SHA (ácido salicilhidroxâmico), EPM MIN 233/20, óleo de polpa de macaúba, Flotonor® 1682, Flotigam® 7500 e Lioflot®. Como depressores foram utilizados amido de milho Stargill™ e silicato de sódio (mód. 1 e 2,16). As amostras denominadas CMOC, MOSAIC e Iporá, são provenientes do depósito Catalão II, Catalão I e da região de Iporá/GO, respectivamente. Os testes foram conduzidos em célula de flotação do tipo Denver de bancada, com parâmetros operacionais definidos em ensaios preliminares de acordo com padrão da empresa CMOC, que integrava o Projeto MoCa, parceria entre instituições brasileiras e alemãs, que visava o aproveitamento de ETR rejeitado no beneficiamento do nióbio em sua unidade em Catalão/GO. Para a amostra CMOC os melhores resultados foram obtidos usando SHA (500 g/t) e silicato de sódio (mód. 2,16) (250 g/t), com recuperações metalúrgicas de 42,9%, teor de 1,7%, enriquecimento de 2,93 em pH 9. A amostra MOSAIC foi testada apenas com SHA (500 g/t) e silicato de sódio (mód. 2,16), com recuperação metalúrgica de 24,6%, teor de 0,67% e enriquecimento de 1,18 vezes na dosagem de 750 g/t de silicato de sódio. Já a amostra Iporá os melhores resultados foram obtidos com óleo de polpa de macaúba (500 g/t) e amido de milho (800 g/t) para recuperações metalúrgicas de óxidos de terras raras de 63%, teor 4,5% e enriquecimento de 1,8 vezes em pH 8. A mistura sinérgica do óleo de polpa de macaúba (500 g/t) e SHA (100 g/t) com amido de milho (800 g/t) também produziram resultados semelhantes em pH 8. Ainda que alguns testes tenham se mostrado promissores, é fundamental testar misturas sinérgicas de reagentes que viabilizem a produção de ETR provenientes dos depósitos situados no estado de Goiás.

Palavras-chave: Terras Raras, flotação, caracterização tecnológica

ABSTRACT

Rare earth elements (REEs) are key players in the energy transition and the development of a more sustainable matrix. However, over the years, China has come to dominate this market alone. Many countries have started to include REEs as strategic elements and to invest efforts in their production. Brazil has the third-largest reserve in the world but contributed only 0.2% to global production in 2021. Studies suggest that Brazilian reserves could be much larger, possibly even surpassing those of China, but there is still a need to develop routes capable of enabling this production. In this study, flotation tests were conducted on three ores from different locations in the state of Goiás, where potential deposits for REE production are found. Different collectors, depressants, and pH ranges were tested in a single flotation stage (rougher) aiming for metallurgical recoveries and grade elevations. Collectors tested included SHA (salicylhydroxamic acid), EPM MIN 233/20, macaúba pulp oil, Flotisor® 1682, Flotigam® 7500, and Lioflot®. As depressants, corn starch Stargill™ and sodium silicate (mod. 1 and 2.16) were used. The samples named CMOC, MOSAIC, and Iporá come from the Catalão II, Catalão I deposits, and the Iporá/GO region, respectively. The tests were conducted in a Denver bench-type flotation cell, with operational parameters defined in preliminary trials according to the CMOC company standard, which was part of the MoCa Project, a partnership between Brazilian and German institutions aimed at utilizing REEs discarded in the niobium beneficiation process at their unit in Catalão/GO. For the CMOC sample, the best results were obtained using SHA (500 g/t) and sodium silicate (mod. 2.16) (250 g/t), with metallurgical recoveries of 42.9%, a grade of 1.7%, and an enrichment of 2.93 times at pH 9. The MOSAIC sample was tested only with SHA (500 g/t) and sodium silicate (mod. 2.16), with a metallurgical recovery of 24.6%, a grade of 0.67%, and an enrichment of 1.18 times at a dosage of 750 g/t of sodium silicate. For the Iporá sample, the best results were achieved with macaúba pulp oil (500 g/t) and corn starch (800 g/t) for metallurgical recoveries of rare earth oxides of 63%, a grade of 4.5%, and an enrichment of 1.8 times at pH 8. The synergistic mixture of macaúba pulp oil (500 g/t) and SHA (100 g/t) with corn starch (800 g/t) also yielded similar results at pH 8. Although some tests have shown promise, it is essential to test synergistic mixtures of reagents that enable the production of REEs from deposits located in the state of Goiás.

Keywords: Rare Earth, froth flotation, technological characterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Consumo global de ETR em 2020.	24
Figura 3.2. Produção mundial de ETR no período de 2001 a 2021.	32
Figura 3.3. Variações de preços dos óxidos de ETR no período de 2022 a 2021.	33
Figura 3.4. Ocorrências de ETR, depósitos e projetos em desenvolvimento.	35
Figura 3.5. Série histórica de processos protocolados para terras raras.	36
Figura 3.6. Distribuição de processos ativos na ANM por estado.	36
Figura 3.7. Municípios com processos na ANM ou com estudos para ETR em Goiás/BR.	42
Figura 3.8. Depósitos situados no Azimute 125°.	43
Figura 3.9. Pacotes de trabalho do projeto MoCa.	44
Figura 4.1. Fluxograma de produção de ouro e monazita em placeres em Idaho (EUA)	47
Figura 4.2. Fluxograma característico de processamento de areia de praia	50
Figura 5.1. Classificação dos coletores iônicos de acordo com tipo e aplicações.	54
Figura 5.2. (a) Ponto isoelétrico e (b) flotabilidade da monazita e bastnaesita.	60
Figura 5.3. (a) Potencial zeta e (b) recuperação de xenotima e zircão.	61
Figura 5.4. (a) Potencial zeta e (b) recuperação do mineral sintético.	62
Figura 5.5. (a) Potencial zeta e (b) flotabilidade da monazita e bastnaesita da mina Bayan Obo.	63
Figura 5.6. Potencial zeta do (a) quartzo e (b) alanita com e sem coletores.	64
Figura 5.7. (a) condicionado com água deionizada e (b) com íons de alumínio e ácido cítrico.	65
Figura 5.8. (a) Potencial zeta da ancilita em diferentes eletrólitos; (b) potencial zeta da ancilita, calcita e estroncianita em água destilada.	65
Figura 5.9. (a) Recuperação em função da dosagem de coletor ácido octo-hidroxâmico em pH 9,5; (b) recuperação da ancilita, estroncianita e calcita em diferentes pHs.	66
Figura 5.10. Relação de teores e recuperações de (a) ETRL e (b) ETRP.	67
Figura 5.11. Estrutura molecular do ácido salicil hidroxâmico (SHA)	68
Figura 5.12. Dosagem de equilíbrio do SHA em óxidos de (a) cério e (b) praseodímio.	68
Figura 5.13. Dosagem de equilíbrio do SHA em óxidos de (a) európio e (b) térbio.	69
Figura 5.14. Dosagem de equilíbrio do SHA em carbonatos de (a) cério, (b) praseodímio, (c) európio e (d) térbio.	70

Figura 5.15. Resultados dos testes de flotação em escala de bancada em etapa <i>rougher</i> mostrando (a) recuperação e (b) teores totais de ETR para amostras pré-concentradas em concentrador magnético de alta intensidade.	71
Figura 5.16. Resultados dos testes de flotação em escala de bancada em etapa <i>rougher</i> mostrando (a) recuperação e (b) teores totais de ETR para amostras não-magnéticas.	72
Figura 6.1. Imagem de satélite da região do complexo Catalão II	73
Figura 6.2. Fluxograma de operação do processamento de nióbio com indicação de ponto de coleta.....	74
Figura 6.3. Quarteamento em quarteador Jones.	75
Figura 6.4. Imagem de satélite da região do complexo Catalão I	79
Figura 6.5. Exemplo de amostras encaminhadas pela Mosaic Fertilizantes para análise.	80
Figura 6.6. Exemplo de amostras provenientes da região de Iporá.....	82
Figura 6.7. Amostras Iporá secas em moinho de bolas (a) antes da moagem e (b) depois da moagem.	83
Figura 7.1. Mineralogia modal da amostra CMOC.....	86
Figura 7.2. Recuperações metalúrgicas dos OTR para o sistema EPE MIN 233/20 em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.....	90
Figura 7.3. Teores de OTR para o sistema EPE MIN 233/20 em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.....	91
Figura 7.4. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema óleo da polpa de macaúba em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.....	92
Figura 7.5. Teores de OTR para o sistema óleo da polpa macaúba em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.....	93
Figura 7.6. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema SHA em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.....	94
Figura 7.7. Teores de OTR para o sistema SHA em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.	95
Figura 7.8. Recuperações metalúrgicas de ETR para o sistema Flotisor 1682 em função do pH, variando-se a dosagem do coletor.....	96
Figura 7.9. Teores de OTR para o sistema Flotisor 1682.....	96
Figura 7.10. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema Flotigam® 7500 e amido de milho em função do pH, variando-se a dosagem do coletor.....	98
Figura 7.11. Teores de OTR para o sistema Flotigam® 7500 e amido de milho em função do pH, variando-se a dosagem do coletor.....	98

Figura 7.12. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema EPE MIN 233/20 como coletor e silicato de sódio módulo 1 como depressor.	99
Figura 7.13. Teores de OTR para o sistema EPE MIN 233/20 como coletor e silicato de sódio módulo 1 como depressor.	100
Figura 7.14. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema SHA como coletor e silicato de sódio módulo 2,16 como depressor	101
Figura 7.15. Teores de OTR para o sistema SHA como coletor e silicato de sódio módulo 2,16 como depressor	102
Figura 7.16. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema SHA e silicato de sódio módulo 2,16.	105
Figura 7.17. Teores de OTR para o sistema SHA e silicato de sódio módulo 2,16.....	105
Figura 7.18. Distribuição granulométrica da Amostra Iporá.....	106
Figura 7.19. Análise granuloquímica por FRX dos óxidos majoritários da Amostra Iporá. ..	107
Figura 7.20. Análise granuloquímica por ICP-OES dos elementos traço da Amostra Iporá..	108
Figura 7.21. Composição mineralógica das frações analisadas por DRX.....	108
Figura 7.22. Imagem de elétrons retroespalhados das frações granulométricas com indicação dos EDS.....	110
Figura 7.23. EDS dos pontos indicados nas imagens de elétrons retro espalhados nas seguintes faixas granulométricas: (a) +48#; (b) +100#; (c) +100# magnético; (d) +100# não magnético; (e) +150#; (f) +200#; (g) +325#; (h) +400#; (i) +500#; (j) -500#.....	111
Figura 7.24. Teores de OTR para as frações de alimentação, flotado e afundado da Amostra Iporá.....	113
Figura 7.25. (a) Teores de La_2O_3 e (b) e Nd_2O_3 na alimentação e produtos da flotação.	114
Figura 7.26. Recuperações metalúrgicas de La, Nd e OTR_2O_3 na flotação empregando diferentes reagentes.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Exemplos de usos de ETR em diferentes áreas.	24
Tabela 3.2. Principais minerais portadores de ETR explorados comercialmente	28
Tabela 3.3. Reservas e produção mundial de ETR no ano de 2021.	32
Tabela 3.4. Fase atual de projetos ativos na ANM	37
Tabela 3.5. Projetos de ETR com lavra concedida ou com direito de requerer lavra.....	37
Tabela 3.6. Estimativa de volumes e teores dos principais depósitos brasileiros de ETR.	38
Tabela 5.1. Número de artigos na Base Scopus sobre técnicas de dosagem de ETR.....	59
Tabela 6.1. Parâmetros operacionais da célula de flotação	76
Tabela 6.2. Matriz experimental do planejamento das amostras CMOC	78
Tabela 6.3. Matriz de experimentos da amostra CMOC	78
Tabela 6.4. Matriz de experimentos da amostra MOSAIC.....	81
Tabela 6.5. Matriz de experimentos da Amostra Iporá.....	85
Tabela 7.1. Composição média da amostra CMOC obtida por FRX (em %).	87
Tabela 7.2. Composição média da amostra CMOC obtida por ICP-OES.	88
Tabela 7.3. Somatória dos óxidos de terras raras na amostra CMOC.	89
Tabela 7.4. Composição média da Amostra MOSAIC obtida por ICP-OES.	103
Tabela 7.5. Somatória dos óxidos de terras raras na amostra MOSAIC.	104
Tabela 7.6. Códigos e condições dos testes de flotação da Amostra Iporá.....	112

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 — INTRODUÇÃO	20
CAPÍTULO 2 — OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVOS GERAIS	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
CAPÍTULO 3 — AS TERRAS RARAS	22
3.1 OS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS	22
3.2 GEOLOGIA DAS TERRAS RARAS	25
3.3 OS MINERAIS DE TERRAS RARAS	27
3.3.1 <i>Bastnaesita</i>	29
3.3.2 <i>Monazita</i>	29
3.3.3 <i>Loparita</i>	29
3.3.4 <i>Xenotima</i>	30
3.3.5 <i>Argilas iônicas</i>	30
3.3.6 <i>Outros minerais portadores de terras raras</i>	31
3.4 PRODUÇÃO E RESERVAS DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS	31
3.5 RESERVAS E POTENCIAIS BRASILEIROS	34
3.6 AS TERRAS RARAS NO ESTADO DE GOIÁS	39
3.7 PROJETO MOCA	43
CAPÍTULO 4 – PROCESSOS FÍSICOS DE CONCENTRAÇÃO DE ETR	46
4.1 SEPARAÇÃO GRAVÍTICA	46
4.2 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	49
4.3 SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA	51
CAPÍTULO 5 – FLOTAÇÃO	53
5.1 REAGENTES EMPREGADOS NA FLOTAÇÃO	53
5.1.1 <i>Coletores</i>	53
5.1.2 <i>Depressores</i>	55
5.1.3 <i>Espumantes</i>	56
5.1.4 <i>Modificadores</i>	57
5.1.4.1 <i>Ativadores</i>	57
5.1.4.2 <i>Dispersantes</i>	58
5.1.4.3 <i>Regulares de pH</i>	58
5.2 FLOTAÇÃO DE TERRAS RARAS	59
CAPÍTULO 6 – MATERIAIS E MÉTODOS	73

6.1 AMOSTRA CMOC	73
6.1.1 <i>Secagem</i>	75
6.1.2 <i>Homogeneização e Quarteamento</i>	75
6.1.3 <i>Determinação da Mineralogia Modal</i>	75
6.1.4 <i>Fluorescência de Raios-X</i>	76
6.1.5 <i>ICP-OES</i>	76
6.1.6 <i>Ensaio de Flotação</i>	76
6.1.6.1 <i>Reagentes</i>	77
6.1.6.2 <i>Planejamento de experimentos</i>	78
6.2 AMOSTRAS MOSAIC	79
6.2.1 <i>Secagem</i>	80
6.2.2 <i>Homogeneização e quarteamento</i>	80
6.2.3 <i>ICP-OES</i>	80
6.2.4 <i>Ensaio de Flotação</i>	80
6.2.4.1 <i>Reagentes</i>	81
6.2.4.2 <i>Planejamento de experimentos</i>	81
6.3 AMOSTRAS IPORÁ	82
6.3.1 <i>Secagem</i>	82
6.3.2 <i>Adequação granulométrica</i>	82
6.3.3 <i>Homogeneização e Quarteamento</i>	83
6.3.4 <i>Análise granulométrica</i>	83
6.3.5 <i>Fluorescência de Raios-X</i>	83
6.3.6 <i>ICP-OES</i>	84
6.3.7 <i>Difração de Raios-X</i>	84
6.3.8 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	84
6.3.9 <i>Ensaio de flotação</i>	84
6.3.9.1 <i>Reagentes</i>	84
6.3.9.2 <i>Planejamento de experimentos</i>	85
CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
7.1 AMOSTRA CMOC	86
7.1.1 <i>Mineralogia modal</i>	86
7.1.2 <i>Fluorescência de Raios-X</i>	87
7.1.3 <i>ICP-OES</i>	87
7.1.4 <i>Ensaio de flotação</i>	89
7.2 AMOSTRA MOSAIC	103
7.2.1 <i>ICP-OES</i>	103
7.2.2 <i>Ensaio de flotação</i>	104
7.3 AMOSTRA IPORÁ	106
7.3.1 <i>Análise granulométrica</i>	106
7.3.2 <i>Fluorescência de Raios-X</i>	106

7.3.3 ICP-OES	107
7.3.4 Difração de Raios-X	108
7.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
7.3.6 Ensaios de flotação	112
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES	116
CAPÍTULO 9 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS	118

CAPÍTULO 1 — INTRODUÇÃO

Os minerais portadores de terras raras têm em sua composição elementos químicos do grupo dos lantanídeos, além do escândio e ítrio, e juntos são conhecidos como elementos de terras raras (ETR). Eles ganharam notoriedade no século XX em função de suas propriedades únicas e utilização como matérias primas essenciais para a manutenção do padrão de vida moderno.

A China tem liderado nos últimos anos, isoladamente, a produção desses elementos, com uma pequena participação de outros países, que nos últimos 20 anos responderam por menos de 15% da produção global.

Em 2011 a China impôs cotas de produção e exportação dos ETR com a finalidade de regular as emissões de poluentes e tornar a cadeia produtiva de terras raras mais sustentável. Isso resultou em um aumento significativo dos preços desses elementos e incertezas quanto ao fornecimento dessa matéria prima.

A partir deste episódio, vários países passaram a considerar os ETR como elementos estratégicos, porém, para que a cadeia produtiva seja fortalecida, são necessários investimentos capazes de produzir avanços significativos.

O Brasil possui a terceira maior reserva medida de ETR, perdendo para a China e o Vietnã, mas em 2019 foi a décima colocada em produção, com 0,32% do total mundial.

A produção de ETR no Brasil é limitada a Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) em Buena (RJ), e a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em Araxá (MG). A primeira empresa opera com minério estocado na Unidade em Descomissionamento de Buena, enquanto a segunda produz sulfato duplo e hidróxido de ETR em sua planta piloto, com capacidade para 3.000 t/ano.

Dois projetos promissores no Brasil são o Projeto Pitinga (AM) e Serra Verde (GO). Eles têm potencial para alavancar a produção de ETR e fortalecer a cadeia produtiva, sobretudo no setor de energias renováveis.

Em 2018, a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) e a Technische Universität Clausthal (TUC) iniciaram um projeto com a CMOC International Brasil. Esta subsidiária da China Molybdenum extrai e processa nióbio e fosfato nas províncias pegmatíticas Catalão I e II, que juntas possuem reservas estimadas em 119 e 25 milhões de toneladas de óxidos de terras raras (OTR), respectivamente.

O projeto foi dividido em diversos pacotes de trabalho, um deles focado no desenvolvimento de uma rota de processamento mineral para os ETR do complexo alcalino-carbonatítico Catalão II, que atualmente são rejeitados no beneficiamento do minério de nióbio.

A mudança na matriz energética mundial e a economia verde valorizam os minerais críticos e estratégicos. Esta valorização, em conjunto com a dependência do fornecimento de ETR pela China e conflitos geopolíticos, exige novas fontes de fornecimento. É essencial buscar o desenvolvimento de uma cadeia de produção capaz de superar gargalos tecnológicos.

Uma rota que seja capaz de processar minerais de ETR de depósitos de Goiás pode alçar o Brasil à lista de maiores produtores globais, fomentando uma cadeia produtiva de alto valor agregado.

Neste trabalho, foram realizados ensaios de flotação em escala de bancada, em minérios provenientes de três diferentes depósitos localizados no estado de Goiás.

Os minérios foram flotados em apenas uma etapa (etapa rougher), visando a concentração de minerais portadores de ETR, tendo sido analisados diferentes reagentes para a promoção da separação seletiva dos minerais presentes.

CAPÍTULO 2 — OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Verificar a viabilidade do uso da flotação como rota para processamento de elementos de terras raras provenientes de três diferentes localidades do estado de Goiás, em uma única etapa rougher, em concentração que permita seu processamento subsequente economicamente viável.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente as amostras de minério;
- Realizar ensaios de flotação em célula mecânica de bancada, empregando diferentes sistemas com coletores, depressores e ativadores;
- Analisar a influência do pH, dosagens do coletor e depressor, nas recuperações (mássica e metalúrgica) e teores de ETR;
- Determinar numericamente as dosagens ótimas dos reagentes e do pH.

CAPÍTULO 3 — AS TERRAS RARAS

Nesta seção é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os elementos de terras raras, abordando suas utilizações, importância para a nossa sociedade, geologia, potencial brasileiro para a produção desses elementos, reservas mundiais e aspectos econômicos que tornaram os ETR estratégicos para muitos países nos últimos anos.

Também são apresentadas informações sobre o Projeto MoCa, ao qual este trabalho está vinculado, a geologia dos depósitos alcalino carbonatíticos Catalão I, II e da região de Iporá/GO, além das principais técnicas empregadas atualmente na concentração de minerais portadores de terras raras, com ênfase para o processo de flotação, foco desta investigação.

3.1 OS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

Os séculos dezoito e dezenove podem ser considerados a Era de Ouro da descoberta de novos elementos químicos. Nesse período foram descobertos sessenta e oito, dos cento e dezoito elementos que compõe a tabela periódica em 2022, todas elas estimuladas pela definição criada por Boyle, Lavoisier e Dalton, de que “elementos químicos são substâncias que não podem mais ser decompostas por meios químicos”.

É justamente neste período que a história do descobrimento dos elementos conhecidos como terras raras começa: em 1787, enquanto caminhava nas proximidades da cidade de Ytterby, na Suécia, o tenente do Exército Real da Suécia, Carl Axel Arrhenius, encontrou um mineral até então desconhecido que chamou de “pedra preta” e, a partir do qual, foram descobertos inúmeros elementos batizados com variações do nome da cidade, como ítrio (Y), térbio (Tb), érbio (Er) e itérbio (Yb) (Szabadváry, 1988).

O último ETR a ser descoberto foi o promécio (Pm) por Marinsky e colaboradores em 1947. Ele é um elemento radioativo, formado pelo decaimento de isótopos de Európio (Eu) e Urânio (U), com meia-vida mais longa de 17,7 anos para ^{145}Pm , não ocorrendo de forma natural na crosta terrestre em dosagens detectáveis (Gosen et al., 2017).

O grupo dos ETR é composto pelos quinze elementos da classe dos lantanídeos, mais escândio (Sc) e ítrio (Y), normalmente ocorrendo juntos nos minerais e se comportando como uma única entidade química (Krishnamurthy e Gupta, 2016) encontrados na maioria dos ambientes geológicos com dosagens que variam entre centenas de partes por bilhão (ex.: térbio, hólmio, túlio e lutécio) até dezenas de partes por milhão (ex.: lantânio, cério e neodímio), sendo caracterizados geoquimicamente como elementos traço (Dushyantha et al., 2020).

Estes elementos são mais abundantes na crosta terrestre do que alguns metais industriais (como o cobre e chumbo) e alguns metais preciosos (como ouro e prata). Gosen et al., (2017)

atribui o emprego do termo “raras” à dificuldade em concentrar esses elementos em teores economicamente viáveis, além da complexidade de seus processos de separação.

Na geoquímica, os ETR são subclassificados, em função de seus comportamentos distintos, em elementos de terras raras leves (ETRL (La-Sm)) e pesadas (ETRP (Gd-Lu)), excetuando-se o európio (Eu) devido a características anômalas relacionadas ao seu estado de valência. Também é comum observar na literatura a designação de um terceiro grupo chamado elementos de terras raras médios (ETRM (Nd-Tb)). O ítrio (Y) se comporta de forma muito similar aos ETRP, próximo ao Dy-Ho, fazendo com que ele seja normalmente incluído no grupo dos ETR.

Muitos estudiosos não consideram o escândio (Sc) como um ETR devido ao seu comportamento geoquímico, principalmente em sistemas magmáticos, onde seu menor raio iônico e diferentes coordenações em redes cristalinas o aproximam mais dos elementos ferromagnesianos de transição, como ferro, vanádio, cromo, cobalto e níquel. Contudo, em sistemas aquosos, o escândio apresenta maior afinidade com os ETR, o que leva a inconsistências na definição de elementos de terras raras dentro da literatura geoquímica (McLennan, 2012).

Os ETR não eram utilizados até o final do século XIX, mas o químico austríaco Carl Auer von Welsbach os transformou em matéria prima industrial ao perceber que o óxido de lantânio aumentava significativamente a emissão de luz na chama do bico de Bunsen. Ele então desenvolveu uma luminária a gás, que precedeu suas mantas incandescentes, que fizeram sucesso entre os anos de 1891 e 1913 em Viena e Budapeste, onde eram exclusivamente comercializadas, tendo sido vendidas mais de 300 milhões de unidades (Szabadváry, 1988).

Ao longo dos anos os ETR ganharam grande relevância em nosso mundo moderno devido as suas propriedades magnéticas, fosforescentes e catalíticas (Balaram, 2019), com sua utilização potencialmente aumentada a partir dos anos 1960, quando passaram a ser utilizadas nas telas de TVs, na indústria petrolífera e nos sistemas de computador (Wang et al., 2020).

Com uma ampla variedade de aplicações, esse grupo de elementos que até bem pouco tempo era conhecido apenas por grupos específicos, como químicos, geólogos, e engenheiros especializados relacionados às áreas de tecnologia e materiais, tornou-se crítico no século XXI devido as suas propriedades (Gosen et al., 2017).

De acordo com (Golev et al., 2014), atualmente os ETR são utilizados de forma independente, em misturas, como aditivos a outros reagentes químicos ou ligas metálicas em diversas aplicações modernas, variando de baterias para carros híbridos, passando por materiais luminescentes, ímãs permanentes utilizados em HDs de computadores e turbinas eólicas e

figuram na lista de elementos críticos ou estratégicos em muitos países. A Tabela 3.1 sumariza as principais utilizações dos elementos de terras raras em diferentes áreas.

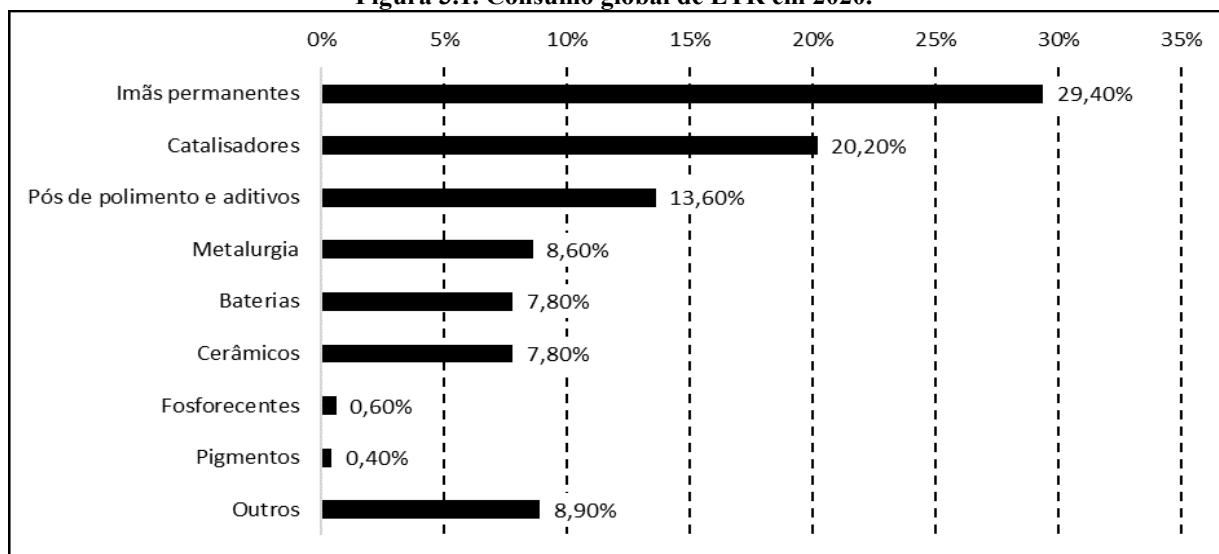
Tabela 3.1. Exemplos de usos de ETR em diferentes áreas.

Área	Aplicações
Eletrônicos	Telas de TVs, computadores, telefones celulares, chips de silício, monitores, baterias de longa duração, lentes de câmeras, diodos emissores de luz (LEDs), lâmpadas fluorescentes compactas (LFCs), escâneres de bagagens, sistemas de propulsão marítimos.
Manufatura	Ímãs de alta potência, ligas metálicas, medidores de tensão, pigmentos cerâmicos, corantes em vidraria, agentes químicos oxidantes, pós para polimento, fabricação de plásticos, aditivos para reforço de outros metais, conversores catalíticos automotivos.
Ciência médica	Máquinas de raios X portáteis, tubos de raios X, agentes de contraste para imagem por ressonância magnética (MRI), imagens em medicina nuclear, aplicações no tratamento de cânceres, testes de rastreio genético, lasers médicos e odontológicos.
Tecnologia	Lasers, vidro óptico, fibras ópticas, maser, dispositivos de detecção por radar, barras combustíveis nucleares, lâmpadas de vapor de mercúrio, vidros altamente reflexivos, memória de computador, baterias nucleares, supercondutores de alta temperatura.
Energia renovável	Automóveis híbridos, turbinas eólicas, nova geração de baterias recarregáveis, catalizadores para biocombustíveis.
Outras	O európio está sendo utilizado na identificação de notas legítimas de Euro para desencorajar a falsificação. Estima-se que 1,0 kg de ETR estejam presentes em um automóvel híbrido. O Hólmio possui a maior momento magnético de todos os elementos e é usado para produzir ímãs extremamente fortes. Essa aplicação pode reduzir o peso de muitos motores.

Fonte: adaptada de Balaram (2019)

Uma pesquisa encomendada pela Adamas Intelligence e Roskill, e publicada pela National Reserves of Canada (Canada, 2022) apresenta o consumo global de ETR em 2020 e está representado graficamente na Figura 3.1.

Figura 3.1. Consumo global de ETR em 2020.



Fonte: adaptada de National Reserves of Canada (2022).

De acordo com dados do Grand View Research (2022), o mercado mundial de ímãs permanentes alcançou, em 2021, o valor de US\$ 19,14 bilhões, com expectativa de crescimento anual de 8,4% entre 2022 e 2030, impulsionado principalmente pelas indústrias de ponta, como robótica, dispositivos vestíveis, e principalmente pelas energias renováveis e veículos elétricos (híbridos ou não).

As turbinas eólicas, que atendem a crescente demanda por energia renovável dentro de um esforço para atender os cada vez mais necessários e rigorosos padrões de emissões, ocupam o segundo lugar no consumo de ímãs permanentes (Merriman, 2018).

Dados da IEA (2021) apontam que, em 2020, já circulavam no mundo quase 11 milhões de veículos elétricos, com os modelos de bateria elétrica liderando o segmento, e com projeções indicando que essa frota deve chegar a 145 milhões em 2030, com uma média de crescimento anual de 30%.

A demanda conjunta de veículos elétricos e turbinas eólicas depende da disponibilidade de ETR como neodímio, praseodímio e disprósio. Outras necessidades modernas, como as impulsionadas pela necessidade de altas taxas de transferência de dados, possíveis graças às fibras óticas, também demanda ETR como érbio e itérbio, dopantes comuns das fibras. Mesmo o lantânio e o cério, com maior oferta e menores preços quando comparados com outros ETR, ainda são considerados críticos para as futuras gerações, tanto por seus usos atuais, quanto por novas tecnologias ainda em desenvolvimento. Merriman et al. (2018), acreditam ainda que o craqueamento catalítico fluido da indústria petrolífera e a os catalisadores automotivos permanecerão como os maiores consumidores, em volume, destes dois ETR.

3.2 GEOLOGIA DAS TERRAS RARAS

Do ponto de vista geológico, inúmeros processos podem provocar o enriquecimento de ETR em tipos específicos de rochas e sedimentos, estando divididos em processos primários (magmático e hidrotermal) e secundários (intemperização e transporte de sedimentos).

Os depósitos primários estão associados principalmente a rochas ígneas alcalinas-peralcalinas e carbonatitos, enquanto os depósitos secundários são resultado da erosão ou intemperização dos tipos primários, formando, por exemplo, depósitos de placeres e argilas lateríticas (Zhou, Li e Chen, 2017).

As rochas carbonatíticas formam o tipo mais comum de depósitos de ETR primários e o tipo de mineralização pode estar associado à cristalização fracionada ou imiscibilidade de fluidos magmáticos. Elas sofrem alteração supérgena facilmente, provocando a dosagem de

anatásio, pirocloro, apatita e minerais do grupo crandalita contendo ETR, estando as maiores dosagens destes complexos alcalinos nas zonas de rifte da África Oriental, Escandinávia setentrional, Península de Kola, Canadá oriental e Brasil meridional (Dill, 2010). Os depósitos de terras raras hospedadas em rochas ígneas alcalinas normalmente possuem baixo teor, mas podem ter altas tonelagens e serem enriquecidas em ETRP, como em Lovozero, na Rússia (Zhou, Li e Chen, 2017).

Atualmente, a maior parte da produção de ETR é proveniente de depósitos associados a carbonatitos, sendo exemplos destes: Mountain Pass (Estados Unidos), Mount Weld (Austrália) e Bayan Obo (China), onde predominam os ETRL.

Os rios, praias e ambientes marinhos pouco profundos costumam ser ambientes propícios para a dosagem de minerais, formando os depósitos de placeres. Esses depósitos foram importantes fontes de ETR até meados dos anos 1960 e podem voltar a exercer papel fundamental na produção destes elementos, principalmente em função do enriquecimento de ETRP (Gosen et al., 2017). Um dos problemas associados a esses tipos de depósitos é que normalmente possuem altas dosagens de elementos radioativos, como urânio e tório (Zhou, Li e Chen, 2017).

Vários depósitos eluviais no topo de rochas magmáticas alcalinas ou complexos carbonatíticos contendo ETR são conhecidos, sendo exemplos destes: Araxá (Brasil) e Magnet Cove (Estados Unidos) (Dill, 2010).

Os depósitos aluviais costeiros constituem uma fonte comum de ETR. Esses depósitos foram formados pelo transporte de sedimentos, estando longe de suas rochas de origem, e podem conter dosagens importantes de monazita e xenotima. Os principais depósitos incluem Steenkampskraal (África do Sul), costa sudeste dos Estados Unidos e Índia, também sendo conhecidos depósitos na Austrália, Brasil e Malásia (Dill, 2010).

Os depósitos de argilas lateríticas, também conhecidas como depósitos de argila iônica, foram descobertos na China em 1970 e não foram considerados como uma fase mineral, pois não se comportavam como fases minerais conhecidas (Yang et al., 2013).

Apresentam enriquecimento de ETRP, sendo originadas a partir da lixiviação de ETR contidas em granitos, granitos pórfiros, e mesmo gnaisses pela ação de águas subterrâneas a altas temperaturas e umidade, onde os ETR são dissolvidos nas águas subterrâneas (Dushyantha et al., 2020).

As argilas lateríticas são a principal fonte de ETRP produzidas pela China, sendo comum no sul do país. Embora apresentem baixos teores (0,03% a 0,15%), são facilmente mineradas e contém teores expressivos dos ETRP mais valiosos (Zhou, Li e Chen, 2017).

Embora os depósitos dessas argilas correspondam a cerca de 2,9% das reservas chinesas, a partir de 2009, cerca de 35% dos ETR produzidos no país passaram a ser provenientes dessa fonte (Yang et al., 2013). No Brasil, o depósito de Serra Verde, no estado de Goiás, possui características similares ao depósito chinês (Giovannini et al., 2021).

Os autores Zhou, Li e Chen (2017) classificaram o desenvolvimento de um depósito de terras raras em três etapas: (a) descoberta do recurso; (b) exploração e; (c) produção da mina. Eles também indicaram que no mundo existem cerca de 851 depósitos de terras raras descobertos ou reportados, estando estes ainda na primeira fase, destes, apenas 59 projetos encontravam-se na fase de estudos de viabilidade ou em produção.

3.3 OS MINERAIS DE TERRAS RARAS

Os ETR não ocorrem como elementos nativos nem compostos individuais, mas são encontrados na forma de fosfatos, silicatos, carbonatos, óxidos e haletos, formando mais de 160 minerais distintos, cujas dosagens em termos de OTR pode chegar a mais de 60%, embora a maioria sejam raros. Algumas combinações são geradas por substituições atômicas, o que possibilita o desenvolvimento de novos minerais, sendo atualmente conhecidos mais de 200 minerais contendo mais de 0,01% de ETR (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

É muito comum que os minerais portadores de terras raras sejam compostos por mais de dez ETR em maiores dosagens e que apresentem composições químicas complexas devido às suas características químicas similares.

Esses elementos também se comportam geoquimicamente, de forma muito parecida com o tório (Th) e o urânio (U), razão pela qual esses dois elementos estão presentes em muitos minerais portadores de terras raras (Hoshino, Sanematsu e Watanabe, 2016).

Para Gambogi (2019) a despeito do grande número de minerais portadores de ETR, quatro deles se destacam como os principais em termos de produção: bastnaesita, monazita, xenotima e loparita, além das argilas lateríticas, exploradas atualmente na China.

Os principais minerais portadores de terras raras explorados comercialmente na atualidade, com seus respectivos grupos, fórmulas químicas, densidade, quantidade média de óxidos de terras raras (ORT) e quantidade média de urânio e tório no mineral, quando essa informação é conhecida estão sumarizados na Tabela 3.2, com ênfase para os minerais de ETR comercialmente explorados atualmente.

Tabela 3.2. Principais minerais portadores de ETR explorados comercialmente

Mineral	Grupo	Fórmula Química	Densidade (g/cm ³)	% em Massa		
				ORT	ThO ₂	UO ₂
Ancilita (Ce)	Carbonato	Sr(Ce,La)(CO ₃) ₂ OH.H ₂ O	3,82 – 4,30	46 – 53	0 – 0,4	0,1
Ancilita (La)	Carbonato	Sr(La,Ce)(CO ₃) ₂ OH.H ₂ O	3,69	46 – 53	0 – 0,4	0,1
Bastnaesita (Ce)	Carbonato	(Ce,La)(CO₃)F	4,90 – 5,20	70 – 74	0 – 0,3	0,09
Bastnaesita (La)	Carbonato	(La,Ce)(CO₃)F	–	70 – 74	0 – 0,3	0,09
Bastnaesita (Y)	Carbonato	Y(CO₃)F	3,90 – 4,00	70 – 74	0 – 0,3	0,09
Parisita (Ce)	Carbonato	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	4,36	59	0,0 – 0,5	0 – 0,3
Apatita	Fosfato	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	3,16 – 3,22	–	–	–
Florencita	Fosfato	(La,Ce)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	3,45 – 3,71	–	–	–
Florencita (Ce)	Fosfato	CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	3,45 – 3,71	–	1,40	–
Florencita (La)	Fosfato	(La,Ce)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	3,45 – 3,71	1,4	–	–
Monazita (Ce)	Fosfato	(Ce,La,Nd,Th)PO₄	4,98 – 5,43	35 – 71	0 – 20	0 – 16
Monazita (La)	Fosfato	(La,Ce,Nd,Th)PO₄	5,17 – 5,27	35 – 71	0 – 20	0 – 16
Monazita (Nd)	Fosfato	(Nd,Ce,La,Th)PO₄	5,43	35 – 71	0 – 20	0 – 16
Xenotima (Y)	Fosfato	YPO₄	4,40 – 5,10	52 – 67	–	0 – 5
Branerita	Óxido	(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe) ₂ O ₆	4,50 – 6,35	–	–	–
Euxenita	Óxido	(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti) ₂ (O,OH) ₆	4,70 – 5,00	34 – 58	1,0 – 5,0	0,4 – 12
Fergusonita	Óxido	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta,Ti)O ₄	5,34	36 – 62	1,0 – 3,0	1 – 6
Loparita (Ce)	Óxido	(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O₃	4,60 – 4,89	–	–	–
Perovskita	Óxido	(Ca,REE)TiO ₃	4,00	≤ 37	0,0 – 2,0	0 – 0,5
Pirocloro	Óxido	(Ca,Na,ETR) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F)	4,20 – 6,40	–	–	–
Uraninita	Óxido	(U,Th,Ce)O ₂	6,50 – 10,95	–	–	–
Alanita	Silicato	Ca(Ce,La,Y,Ca)Al ₂ (Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	3,30 – 4,20	–	–	–
Alanita (Ce)	Silicato	(Ce,Ca,Y) ₂ (Al,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	3,30 – 4,20	3 – 51	0,0 – 3,0	–
Alanita (Y)	Silicato	(Y,Ce,Ca) ₂ (Al,Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	3,30 – 4,20	3 – 51	0,0 – 3,0	–
Eudialita	Silicato	Na ₄ (Ca,Ce) ₂ (Fe ²⁺ ,Mn ²⁺ ,Y)ZrSi ₈ O ₂₂ (OH,Cl) ₂	2,80 – 3,00	1 – 10	–	–
Gadolinita	Silicato	(Y,Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	4,00 – 4,50	36 – 40	0,3 – 0,4	–
Zirconita	Silicato	(Zr,ETR)SiO ₄	4,60 – 4,70	–	0,1 – 0,8	–
Argila iônica: caulinita	Argila	[Al₂Si₂O₅(OH)₄]_m.nRE³⁺	–	0,01 – 0,3	–	–
Argila iônica: haloisita	Argila	[Al(OH)₆Si₂O₅(OH)₃]_m.nRE³⁺	–	0,01 – 0,3	–	–
Argila iônica: moscovita	Argila	[KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂]_m.nRE³⁺	–	0,01 – 0,3	–	–

Fonte: adaptada de Jordens, Cheng e Waters (2013); Krishnamurthy e Gupta (2016) e Qi (2018).

3.3.1 Bastnaesita

A bastnaesita é um fluorcarbonato de fórmula química $[(Ce,La,Y)CO_3F]$, contendo 65 - 75% em peso de OTR e alguma quantidade de tório e urânio. Está relacionado a hidroxilbastnaesita $[(Ce,La)CO_3(OH,F)]$ e parisita (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

Nos anos 1960 a bastnaesita ultrapassou a monazita como principal fonte de ETR leves, principalmente em virtude de seus baixos teores de elementos radioativos (Hoshino, Sanematsu e Watanabe, 2016), sendo a principal fonte de OTR nos depósitos de Bayan Obo e Mianning (China) e Mountain Pass (EUA), estando presente também nos depósitos de Bear Lodge (EUA), Brockman (Austrália), Poços de Caldas (Brasil), Thor Lake (Canadá) e Karonge (Burundi) (Krishnamurthy e Gupta, 2016; Xiong et al., 2020).

Sua susceptibilidade química natural ao intemperismo faz com que seus óxidos sejam dissolvidos e posteriormente se recombinem com fosfatos disponíveis (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

3.3.2 Monazita

A monazita é um fosfato, predominantemente do grupo do cério e tório, com alta resistência química ao intemperismo e alta massa específica, fazendo com que associações com outros minerais pesados como ilmenita, magnetita, rutilo e zirconita em depósitos de placeres seja comum.

O teor de OTR na monazita é de cerca de 70%, distribuídos aproximadamente desta forma: 20 - 30% Ce_2O_3 ; 10 - 40% La_2O_3 ; e quantidades significativas de Nd, Pr e Sm, com quantidades menores de Dy, Er e Hm. Os teores de Y podem variar de traço a aproximadamente 5%, com teores de tório variando entre 4% e 12%, não sendo incomum a presença de urânio (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

Como reportado por (Hedrick e Templeton, 1988), a monazita era obtida a partir do processamento de minerais de areias pesadas na Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia e Estados Unidos, enquanto quantidades menores de alguns ETR, especialmente o ítrio, eram obtidos como subproduto do processamento do estanho (Malásia e Tailândia) e de minerais de titânio e zircônio (Austrália e China), assim como de argilas iônicas na China e de resíduos da lixiviação de urânio no Canadá.

3.3.3 Loparita

A loparita é um óxido de nióbio contendo titânio e ETR, que possui distribuição de ETR similares ao da bastnaesita, mas com quantidades superiores de ETRP, sendo o mineral de ETR

mais comum na Rússia, sendo extraído na Península de Kola, onde se concentram cerca de 70% de todas as reservas russas de ETR (Kalashnikov, Konopleva e Danilin, 2022).

Além da Rússia, também são conhecidas ocorrências do mineral nos carbonatitos da Bacia do Paraná, próximo a cidade de Sarambi no Paraguai (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

De acordo com Kalashnikov, Konopleva e Danilin (2022), a estatal Lovozero Mining Combine (LMC) opera a mina de Umbrozero que produz concentrado de loparita, com capacidade instalada para 5.150 t/a de carbonatos de terras raras, o equivalente a 96% do consumo russo.

3.3.4 Xenotima

A xenotima é um fosfato de ítrio contendo aproximadamente 67% de OTR, em sua maioria ETRP e dosagem de ETRL bem menores do que as encontradas na monazita e bastnaesita (Jordens, Cheng e Waters, 2013).

Ocorre como um mineral acessório em rochas ácidas e alcalinas, embora também seja observada em micaxistos e gnaisses ricos em quartzo, mas é pouco abundante.

O processo de dosagem da xenotima se assemelha ao da monazita em depósitos de placeres, embora estes depósitos sejam poucos. A xenotima ocorre em uma proporção que varia entre 0,5% e 5% da monazita presente (El Hady et al., 2016).

Depósitos de placeres de cassiterita (Malásia, Indonésia e Tailândia), algumas areias pesadas (Austrália e China), e minas aluviais de estanho (Brasil) são exemplos de depósitos de xenotima (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

3.3.5 Argilas iônicas

A intemperização *in situ* de rochas, principalmente graníticas, dão origem a argilas compostas por minerais aluminossilicatos (caulinita, haloisita, moscovita, ilita etc.), contendo entre 0,01% e 0,3% de elementos de terras raras.

Substituições isomorfas de cátions (Al^{3+} e Si^{4+} ou Mg^{2+} e Al^{3+}) dentro das estruturas cristalinas promovem um desbalanceamento de cargas que deixam a argila com uma carga negativa permanente, permitindo a adsorção de íons lantanídeos de minerais de terras raras durante a intemperização, favorecida em regiões tropicais e subtropicais (Moldoveanu e Papangelakis, 2016).

De acordo com Wang et al. (2015), a despeito de seus teores, os ETR provenientes de argilas iônicas correspondem a aproximadamente 35% do total produzido na China e 80% da produção mundial de ETPRs.

3.3.6 Outros minerais portadores de terras raras

Outros minerais como a apatita, branerita, euxenita, gadolinita, xenotima e uraninita já foram ou são exploradas atualmente. Os minerais alanita, eudialita, algumas fontes fosforitas, fergusonita, florencita, parisita, perovskita, pirocloro, zirconita e outros minerais portadores de terras raras também são considerados fontes potenciais de ETR (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

3.4 PRODUÇÃO E RESERVAS DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

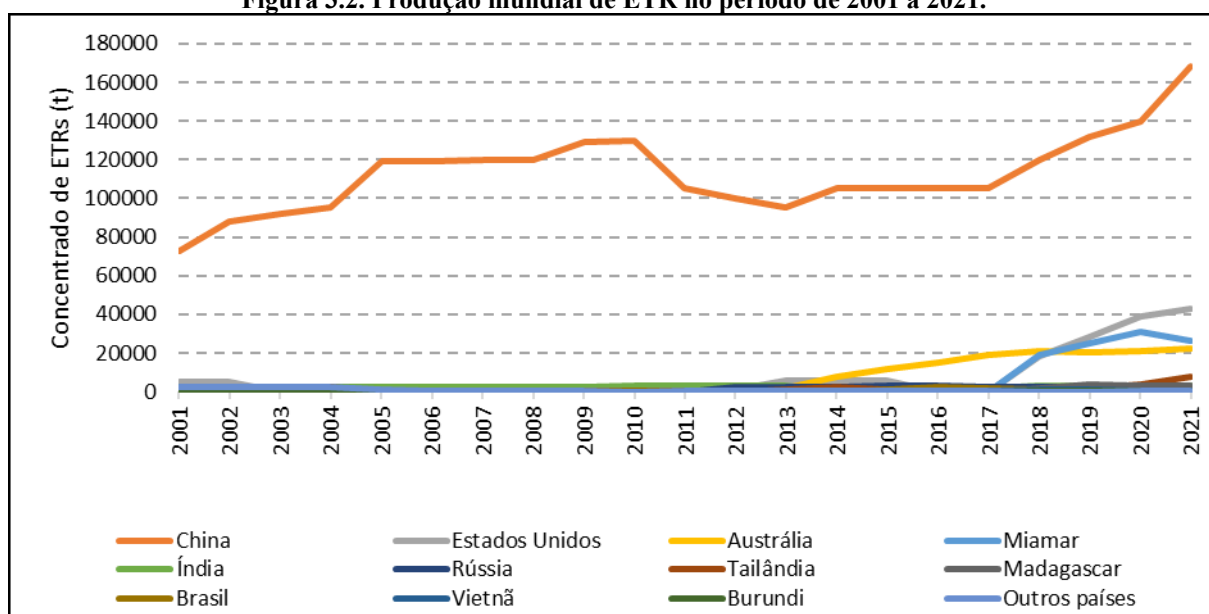
As propriedades únicas dos ETR fazem com que eles desempenhem papel fundamental no estilo de vida moderno, embora a maioria das pessoas nem saibam disso. Descobertos no final do século 18, sua primeira aplicação difundida foi em 1890, quando o lantânio foi utilizado na produção de mantas de gás para iluminação das ruas de Viena (Neary e Highley, 1984).

Desde então, os ETR se tornaram cruciais em inúmeras aplicações, que vão desde a produção de energia a partir de fontes renováveis a tecnologias bélicas, com importante destaque para os elementos químicos Pr e Nd (ETR leves), Gd, Tb e Dy (ETR pesados) utilizados na produção de ímãs permanentes e La e Ce (ETR leves) utilizados na produção de estabilizadores em compostos catalíticos (Dushyantha et al., 2020).

Em meados do século 20 a demanda mundial por ETR foi da ordem de 1.000 t/ano e graças ao desenvolvimento de inúmeras tecnologias baseadas nestes elementos, alcançou uma demanda de 167.500 t em 2017 (Mancheri et al., 2019), com expectativa de crescimento de 5% a 7% até 2022, liderado pela produção de ímãs, catalisadores e materiais para polimentos (Gambogi, 2017).

Atualmente a China é a maior produtora de ETR, tendo ultrapassado os Estados Unidos em 1988 quando foram ampliadas as capacidades de produção das argilas lateríticas na Província de Jiangxi, da mina Bayan Obo na Região Autônoma da Mongólia Interior (Hedrick e Templeton, 1988). Também são produtores das ETR, as Províncias de Fujian, Guangdong, Hunan, Shandong, Sichuan e Yunnan, e da Região Autônoma de Guangxi.

A Figura 3.2 apresenta um gráfico com os dados de produção mundial de concentrado de ETR no período histórico 2001 a 2021.

Figura 3.2. Produção mundial de ETR no período de 2001 a 2021.

Fonte: adaptada de USGS (2021)

Nos últimos 20 anos a China tem mantido a liderança na produção de ETR, respondendo por 81,1% da produção no período, sendo seguida pelos Estados Unidos (5,3%) e Austrália (5,0%).

Ao longo desse período o Brasil respondeu por 0,4% da produção mundial, empatando com Madagascar em oitavo lugar no ranking, mas com uma produção decrescente, proveniente basicamente do minério contendo monazita estocado nas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) na Unidade em Descomissionamento de Buena (São Francisco do Itabapoana – RJ) e da planta de recuperação de ETR da monazita da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em Araxá – MG, uma empresa privada com foco no desenvolvimento de tecnologias e produtos de nióbio, e que a partir de 2012 desenvolveu um processo de dosagem industrial que produz sulfato duplo e hidróxido de terras raras (Ferreira Neto e Guimarães, 2019). Na Tabela 3.3 são apresentados os dados de reservas e produção de ETR no ano de 2021.

Tabela 3.3. Reservas e produção mundial de ETR no ano de 2021.

País	Reservas (t)	Produção (t)
China	44.000.000	168.000 (1º)
Vietnã	22.000.000	400 (10º)
Brasil	21.000.000	500 (9º)
Rússia	21.000.000	2.700 (8º)
Índia	6.900.000	2.900 (7º)
Austrália	4.000.000	22.000 (4º)
Estados Unidos	1.800.000	43.000 (2º)
Islândia	1.500.000	-
Tanzânia	890.000	-

Canadá	830.000	-
África do Sul	790.000	-
Burundi	NA	100 (11 ^o)
Madagascar	NA	3.200 (6 ^o)
Miamar	NA	26.000 (3 ^o)
Tailândia	NA	8.000 (5 ^o)
Outros países	280.000	300
Total Mundial	124.990.000	277.100

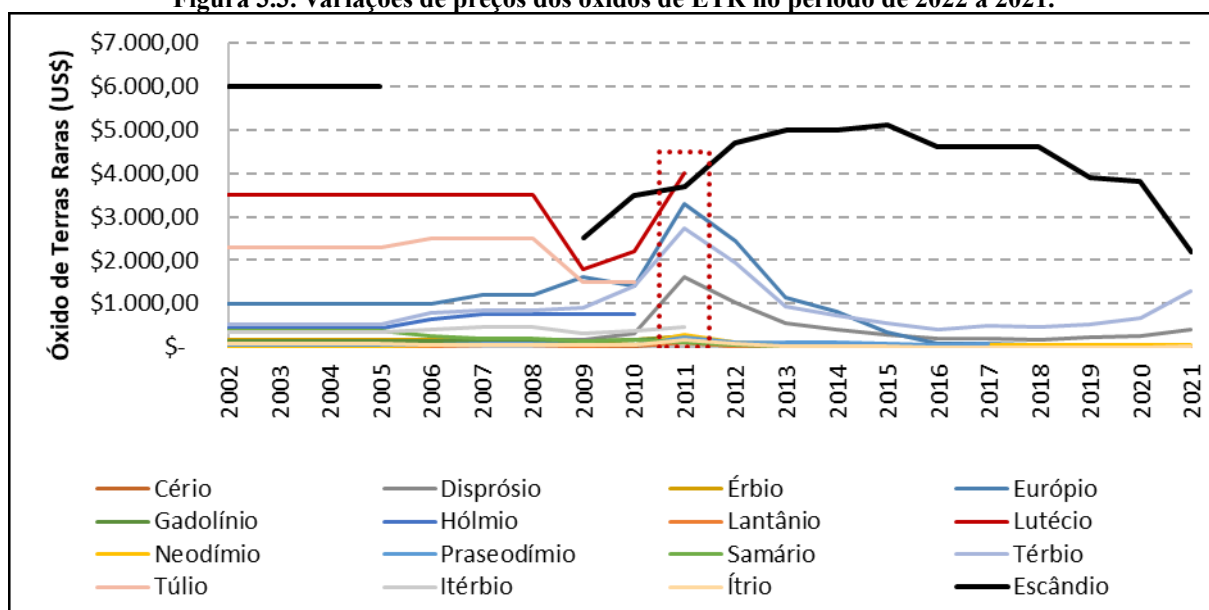
Fonte: adaptada de USGS (2021)

Analisando a tabela, observamos que a China detém as maiores reservas medidas e segue na liderança mundial da produção de ETR, contudo, países como Vietnã e Brasil, que possuem a segunda e terceira maiores reservas, ocupam respectivamente a 9^a e 10^a posições no que diz respeito a produção.

Em 2021 o Brasil produziu 0,2% do total global e para que essa disparidade observada entre as reservas e a produção seja alterada, é necessário a realização de investimentos significativos para que sejam promovidos avanços (Takehara, Silveira e Santos, 2016).

Esse quadro de dependência mundial pelas ETR chinesas, gerou em 2011 um forte aumento nos preços dos ETR devido às restrições de produção e exportação impostas pela China, que promulgou e implementou padrões que determinavam limites para emissões na indústria de terras raras, objetivando tornar a cadeia produtiva dos ETR mais sustentável no país (Zhou e Ge, 2021). A Figura 3.3 apresenta a variação histórica nos preços dos OTR no período de 2002-2021 de todos os óxidos monitorados pela USGS, com ênfase para o período de 2011.

Figura 3.3. Variações de preços dos óxidos de ETR no período de 2002 a 2021.



Fonte: adaptada de USGS (2022)

As maiores variações registradas foram para o disprósio (+416%), neodímio (+329%), praseodímio (+275%) e ítrio (+230%). Os óxidos de Escândio, Lutécio e Európio haviam sofrido quedas em seus preços em 2009 e acompanharam a tendência geral de variação positiva nos preços.

Logo após a alta, os preços de muitos dos ETR caíram significativamente devido aos estoques excessivos e os esforços dos consumidores em minimizar seu consumo, embora a incerteza a respeito das reservas a longo prazo tenha mantido os preços mais altos quando comparados aos praticados em 2010 (Gambogi, 2012).

É possível observar algumas interrupções nas séries reportadas pelas USGS, o que se deve ao fato de alguns dos óxidos deixarem de aparecer nos relatórios da USGS. Em 2011 foram o hólmio e o térbio, em 2012 o érbio, lutécio e itérbio e em 2018 o gadolínio, praseodímio e samário. O ítrio e o escândio passaram a figurar como elementos independentes com seus próprios cadernos.

Para Mancheri et al. (2019), o aumento na demanda por ETR tem sido impulsionada principalmente pela área das energias renováveis, que respondem por cerca de 60% do consumo desses elementos e esse quadro tem levado inúmeros países a considerar os ETR como elementos críticos ou estratégicos.

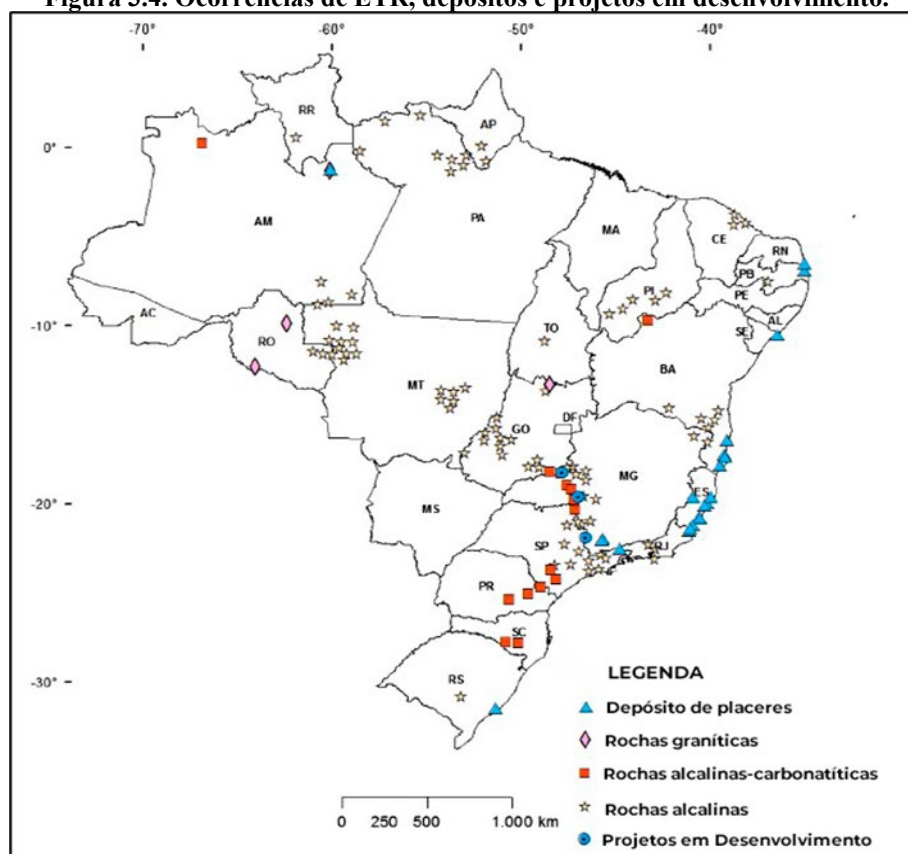
3.5 RESERVAS E POTENCIAIS BRASILEIROS

Embora seja apontado como a terceira maior reserva de elementos de terras raras do mundo, o potencial do Brasil é bem maior. Seus depósitos distribuem-se por todo o território nacional, concentrando-se principalmente em áreas de crátons – depósitos primários e secundários – e ao longo da costa marinha.

Nas áreas de crátons as formações primárias relacionam-se a depósitos alcalino-carbonatíticos e de rochas graníticas, enquanto as formações secundárias dizem respeito às alterações dos depósitos primários, formando depósitos de argilas iônicas e placeres marinhos.

A Figura 3.4 apresenta um mapa onde estão indicadas as principais ocorrências de depósitos de elementos de terras raras no Brasil, com os seus respectivos ambientes geológicos e projetos em desenvolvimento.

Figura 3.4. Ocorrências de ETR, depósitos e projetos em desenvolvimento.



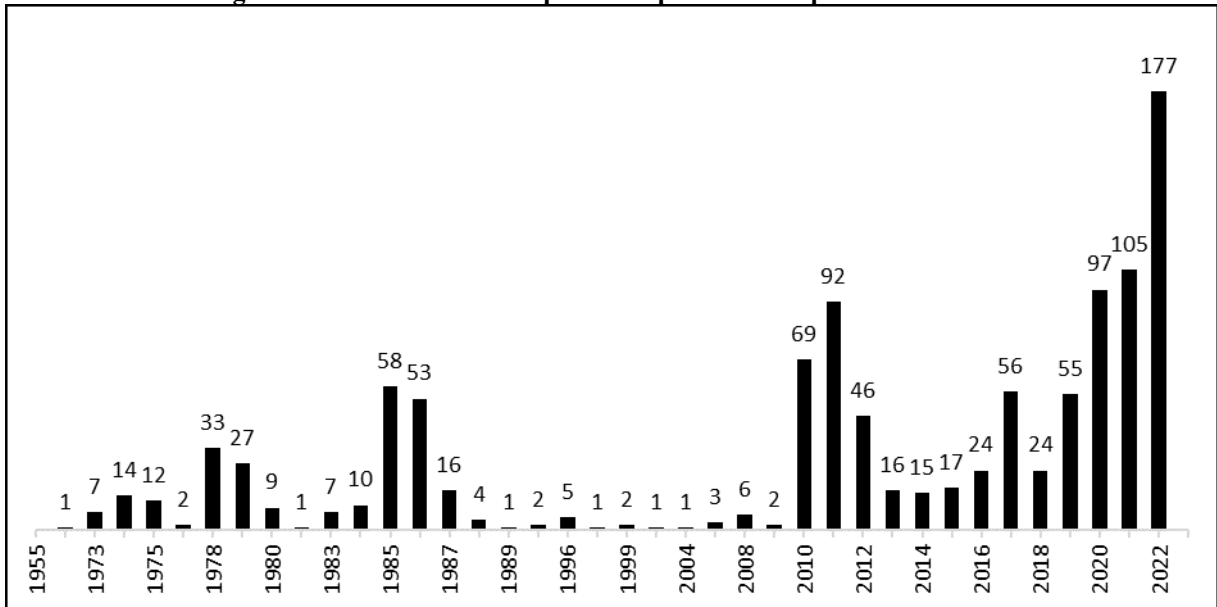
Fonte: Takehara, Silveira e Santos (2016).

Muitas dessas potencialidades têm sido pesquisadas, como evidencia a quantidade de processos na Agência Nacional de Mineração (ANM), que regulamenta a atividade mineradora no Brasil.

Entre os anos de 1946 e 2021 foram protocolados 874 processos, dos quais 477 ainda se mantêm ativos.

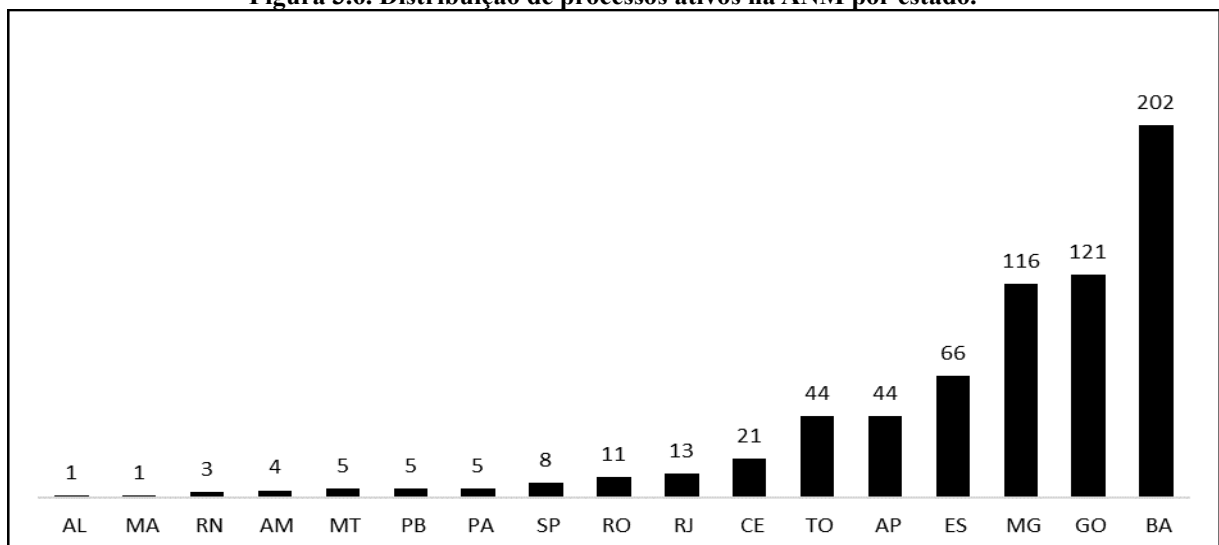
Os primeiros protocolos foram para as empresas CODEMIG (Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais) e Mineração Terras Raras, nos municípios de Araxá/MG e Poços de Caldas/MG, respectivamente, e ainda se encontram ativos (MINERAÇÃO, 2019).

A Figura 3.5 apresenta a série histórica de protocolos na ANM no período de 1956 a 2022.

Figura 3.5. Série histórica de processos protocolados para terras raras.

Fonte: adaptada de ANM (2023) a partir da série história de 1956-2022.

Entre as décadas de 70 e 80 os ETR começaram a ter um maior valor agregado, principalmente para utilização em luminóforos e magnetos, o que pode ter ocasionado um grande interesse pela pesquisa destes elementos (Sousa Filho e Serra, 2014). Já nos anos 2010, o grande motivador parece ter sido as limitações de exportação pela China, o que levou a uma elevação dos preços e que fizeram com que os países que dependem desses insumos passassem a considerá-los estratégicos. Quando se observa a distribuição dos processos ativos, percebe-se que eles se distribuem por 17 estados da federação, como mostra a Figura 3.6.

Figura 3.6. Distribuição de processos ativos na ANM por estado.

Fonte: adaptada de ANM (2023) a partir da série história de 1956-2022.

A maior parte dos processos se concentram nos estados da Bahia, Goiás, Minas Gerais, Espírito Santo e Amapá em ambientes de rochas alcalinas, alcalinas-carbonatíticas e graníticas, em depósitos primários e secundários. Juntos, esses processos somam pouco mais de 83% das protocolizações, destacando-se em 2022 a quantidade de protocolizações feitas nos estados do Amapá (32) e Espírito Santo (25), especialmente nos municípios de Calçoene/AP (13) e Oiapoque/AP (16) e Linhares/ES (11).

A Tabela 3.4 apresenta a fase atual dos projetos, com seus respectivos quantitativos, na ANM.

Tabela 3.4. Fase atual de projetos ativos na ANM

Fase atual	Número de processos
Apto para disponibilidade	3
Autorização de pesquisa	445
Concessão de lavra	10
Direito de requerer a lavra	11
Disponibilidade	9
Requerimento de lavra	3
Requerimento de pesquisa	160

Fonte: adaptado de ANM (2023)

Os processos que se encontram atualmente nas fases de Concessão de Lavra e Direito de Requerer Lavra concentram-se nos estados de Espírito Santo (4), Goiás (8), Minas Gerais (7), Rio Grande do Norte (1) e São Paulo (1) e os titulares desses direitos são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Projetos de ETR com lavra concedida ou com direito de requerer lavra.

Titular	Município/UF
Araxá Metals S.A.	Tapira / MG
Brasipetra Mineração Indústria e Comércio Eireli	São Gonçalo do Sapucaí/MG
Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM)	Araxá/MG
Itafos Araxá Mineração e Fertilizantes S.A.	Araxá/MG
Mosaic Fertilizantes P&K Ltda.	Catalão/GO
Soluções em Mineração Eireli ME	Açu/RN
Vale S.A.	Itapirapuã Paulista/SP
Bemisa Holding S.A.	Tiros/MG
Lastra Mineração Ltda.	São Mateus/ES
Serra Verde Pesquisa e Mineração Ltda.	Minaçu/GO

Fonte: Adaptada de ANM (2023)

A Serra Verde Pesquisa e Mineração Ltda. protocolou 85 processos entre os anos de 2010 e 2015 em municípios de Goiás e Tocantins que atualmente se encontram em diferentes

fases do processo. A empresa possui sete processos ativos na região de Minaçu/GO com lavra concedida.

Outras empresas que também se destacam em número de processos são:

- Borborema Mineração Ltda.: 60 processos em municípios da Bahia;
- Quiquim Mineração Ltda.: 43 processos, nos estados da Bahia e Espírito Santo;
- Holding Class Investimentos Ltda.: 40 processos em municípios de Minas Gerais;
- Gold Rare Earth Minerals Ltda.: 29 processos em municípios do Amapá.

Embora exista um número expressivo de processos visando o estudo de áreas para terras raras no Brasil, três projetos são considerados principais e encontram-se em fase de desenvolvimento: Projeto Araxá (Minas Gerais), Projeto Pitinga (Amazonas) e Projeto Serra Verde (Goiás).

O Projeto Araxá é desenvolvido no complexo alcalino-carbonatítico Araxá, e é conduzido pela CBMM, que produz cerca de 100 t/mês de sulfato duplo e hidróxido de terras raras em sua planta piloto, com capacidade instalada para 3.000 t/ano.

Desenvolvido no complexo alcalino-granítico, na suíte Madeira, o Projeto Pitinga produz concentrado de cassiterita, bem como liga metálica FeNbTa. A empresa estuda o aproveitamento dos ETR do minério, principalmente ETRP e ítrio, e dos ETR contidos na escória da produção das ligas metálicas.

O projeto Serra Verde baseia-se no aproveitamento de ETRP (especialmente Pr, Nd, Tb e Dy) a partir de argilas lateríticas e tem previsão de início de suas operações para o segundo semestre de 2023.

Estes projetos situam-se em regiões muito promissoras do ponto de vista de reservas estimadas, como apresentada na Tabela 3.6, que elenca os principais depósitos de ETR no Brasil.

Tabela 3.6. Estimativa de volumes e teores dos principais depósitos brasileiros de ETR.

Localidade (Estado)	Volume	Teor de ETR₂O₃
<i>Complexo Alcalino Carbonatítico</i>		
Araxá (MG)	22.000.000 t	3,02%
Catalão I (GO)	119.000.000 t	5,50%
Catalão II (GO)	25.000.000 t	0,98%
Barra do Itapirapuã (PR)	44.800.000 t	0,70%
Poços de Caldas (MG)	7.000.000 t	2,89%
Seis Lagos (AM)	43.500.000 t	1,50%
<i>Rochas graníticas</i>		
Pitinga (AM)	2.000.000 t	1,00% (Y)
Projeto Serra Verde (GO)	412.000.000 t	0,16%

Fonte: adaptada de Takehara, Silveira e Santos (2016).

Somadas, essas reservas ultrapassam 675 milhões de toneladas de OTR contidos, valor 32 vezes maior do que reportado pela USGS (2021), que em seu relatório menciona apenas o volume de ETR contidos no depósito Araxá (MG).

3.6 AS TERRAS RARAS NO ESTADO DE GOIÁS

Inúmeras pesquisas foram e vem sendo desenvolvidas no estado de Goiás com o objetivo de descobrir depósitos potenciais de elementos de terras raras. Em Catalão/GO, os estudos foram iniciados pelo petrólogo austríaco Eugen Hussak, que em 1894 publicou um estudo sobre um novo depósito de perovskita na região (Valarelli, 1971), com inúmeros outros trabalhos sendo desenvolvidos em seguida, visando compreender melhor o depósito, sua gênese e caracterizá-lo em busca de potencialidades.

Este primeiro depósito foi mais tarde denominado Catalão I e em 1968 foram iniciados, pela Metais de Goiás S/A (Metago) e Mineração Catalão de Goiás S/A, os trabalhos visando o aproveitamento econômico do depósito. Esses estudos revelaram expressivas reservas de fosfato, nióbio, titânio, terras raras e vermiculita, em uma região totalmente encoberta por um manto de alteração, cuja espessura poderia variar de 15 m na porção leste a 250 m na porção oeste. As reservas de ETR no complexo, foram definidas dentro de dois depósitos específicos: Córrego do Garimpo e Lagoa Seca.

Neumann (1999) caracterizou potenciais minerais de terras raras do Córrego do Garimpo, presentes em minério sílexítico, laterítico e carbonatítico, com teores médios de TR₂O₃ de 10,05%, 8,39% e 6,64% respectivamente. Já Tassinari, Kahn e Ratti (2001) identificaram a monazita-rabdofano como principal mineral portador de ETR. Os teores de U e Th encontrados não exigiriam processos de separação posteriores, mas o tamanho da monazita no minério seria considerado um grande problema para o seu aproveitamento, pois as dosagens mais expressivas só acontecem em frações menores do que 20 µm.

Estudando o depósito da Lagoa Seca Norte (Catalão I), Ribeiro (2008) identificou foscoritos sem monazita, nelsonitos com ilmenita e alguma monazita, e nelsonitos e carbonatitos com grandes quantidades de monazita e ilmenita. Em todos os minérios, a monazita foi identificada como principal mineral de terras raras, ocorrendo em diversas formas: agulhas, substituições pseudomórficas, vermiformes, esferoidais com camadas concêntricas de monazita (mais comum no minério sílexítico), maciça muito porosa (mais comum no minério laterítico) e prismas hexagonais ociosos na sua extensão maior (mais comum no minério carbonatítico). No complexo Catalão II, a CMOC International Brasil opera a mina Boa Vista,

cujas principais litologias são bário carbonatitos e nelsonitos (N2), e que tem como principais minerais carreadores de ETR carbonatos de terras raras (Milanezi, 2021).

De acordo com Silva Júnior (1991), os carbonatos de ETR ocorrem como pequenos cristais prismáticos ou aciculares, dispostos em arranjo radial formando drusas. Análises químicas indicaram altos teores de Ce e F, mas ausência de apatita ou fluorita, o que aponta para a presença de fluorcarbonatos de Ce, do tipo bastnaesita, sinchisita ($\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2\text{F}$) ou parisita. Além destes, o pirocloro é um mineral portador de terras raras, podendo alcançar teores de ETR da ordem de 4,5%.

Os estudos conduzidos no Complexo Catalão II estimaram teores de ETR dentro do envelope de minério de nióbio, sendo necessário verificar o potencial de ETR na rocha fresca, dentro e fora desse envelope. Milanezi (2021) propõe avaliar a viabilidade de ETR como subproduto e rota primária, considerando que, na rocha fresca, o volume de ETR deverá ser maior do que no material oxidado, embora com menores teores, o que gera a possibilidade de mudar a classificação do que hoje é estéril de nióbio e fosfato para recursos de ETR.

Outras áreas potenciais apontadas por Beurlen e Cassedanne (1981), incluem os depósitos Morro do Engenho, Água Branca, Santa Fé, Cristalina, Canabrava, São José dos Tocantins e Barro Alto.

Arndt, Teixeira e White (1989), pesquisando komatiitos de Crixás/GO, notaram enriquecimento de alguns ETR nessas rochas, embora sejam escassos em amostras com estrutura spinifex. Kuyumjian e Jost (2006), ao discutir as diferenças entre os komatiitos de quatro dos cinco greenstone belts de Goiás (Crixás, Pilar de Goiás, Guarinos e Santa Rita), perceberam que as amostras, em muitos casos apresentavam empobrecimento de ETR.

Santana, Wall e Botelho (2015) avaliaram a ocorrência e o comportamento da monazita(-Ce) e xenotima(-Y) em ambientes detríticos e saprólitos relacionados ao granito Serra Dourada, analisando seu potencial como depósito de ETR. Foram identificadas dosagens variando de 0,21% a 0,87% para ETRL e 0,1% a 0,3% para ETRP no granito biotítico, composto principalmente por minerais dos grupos monazita(-Ce), xenotima(-Y), alanita e bastnaesita, com tamanhos variando entre 10 μm e 100 μm .

No saprólito a somatória dos ETR chegou a 0,21%; no horizonte argiloso esses valores foram de 0,08% para os ETRL e 0,02% para os ETRP; já os sedimentos aluvionares refletiram a composição dos granitos originais, onde predominam os ETRL em relação aos ETRP. Os teores de monazita(-Ce) e xenotima(-Y) encontrados foram de 0,87% e 0,46% respectivamente.

Zapata e Botelho (2018) estudaram ocorrências de ETR na Serra do Mendes, no maciço de Goiás, identificando minerais como oxi-fluoretos, fluocerita, bastnaesita e alanita, pouco

resistentes à intemperização, produzindo produtos ricos em ETR, na forma de argilas iônicas, comparáveis a depósitos da China, Tailândia e Serra Dourada no Brasil.

Vieira, Botelho e Garnier (2019) caracterizaram ocorrências de ETR no maciço granítico do Mocambo, na província estanífera do Goiás, identificando teores de ETR entre 0,05% e 0,12% no granito, onde foram identificados os seguintes minerais: apatita, zircão, alanita(-Ce), bastnaesita(-Ce), parisita(-Ce), sinchisita(-Ce), torita, monazita, britolita e fergusonita. O produto da alteração da rocha apresentou teores da ordem de 0,05%, distribuídos nos minerais: xenotima, torita, bastnaesita(-Ce), monazita, zircão e hingganita(-Y).

Os autores afirmam que a abundância de minerais facilmente intemperizáveis na rocha granítica contribui para a formação de fonte de enriquecimento das ETR, evidenciando o potencial do local como depósito de argilas iônicas, mas que são necessários aprofundamentos dos estudos para caracterizar e avaliar o maciço como futuro alvo de ETR.

Costa, Botelho e Garnier (2020) analisaram a dosagem de ETR na Faixa Placha, principal área de dosagem de minério de estanho no maciço Pedra Branca, localizado no norte do estado de Goiás, sugerindo que os ETR poderiam ser explorados como subproduto da produção de estanho. No trabalho foram analisadas as dosagens de ETR nos granitos (rocha sã), graisens, solo, saprólitos e em áreas próximas.

Não foram identificadas grandes variações entre os teores de ETR verificados na região da Faixa Placha e em áreas próximas, com valores similares tanto para os ETRL quanto ETRP. Os maiores teores foram observados nos granitos greisenizados e greisens com uma alta dosagem de zircão metamizado que são ricos em ETRP com teores de OTRPs de até 4,86%.

Santana e Botelho (2022) verificaram se outras regiões, além do depósito Serra Verde dentro do maciço, constituíam depósitos potenciais de ETR, mas os dados demonstraram menores enriquecimentos de ETR do que em outras regiões. Quando comparadas com a rocha hospedeira, observa-se enriquecimento, mas quando se observam os teores adsorvidos às argilas, esses teores são menores do que os encontrados em outros depósitos.

Thompson et al. (2002) estudaram o complexo Morro Preto, uma intrusão carbonatítica situada na Província Alcalina Goiás (PAG), sendo caracterizada por intrusões carbonatíticas abundantes e rochas variando de magnésiocarbonatitos aos ferrocarbonatitos, que são incomuns ao redor do mundo.

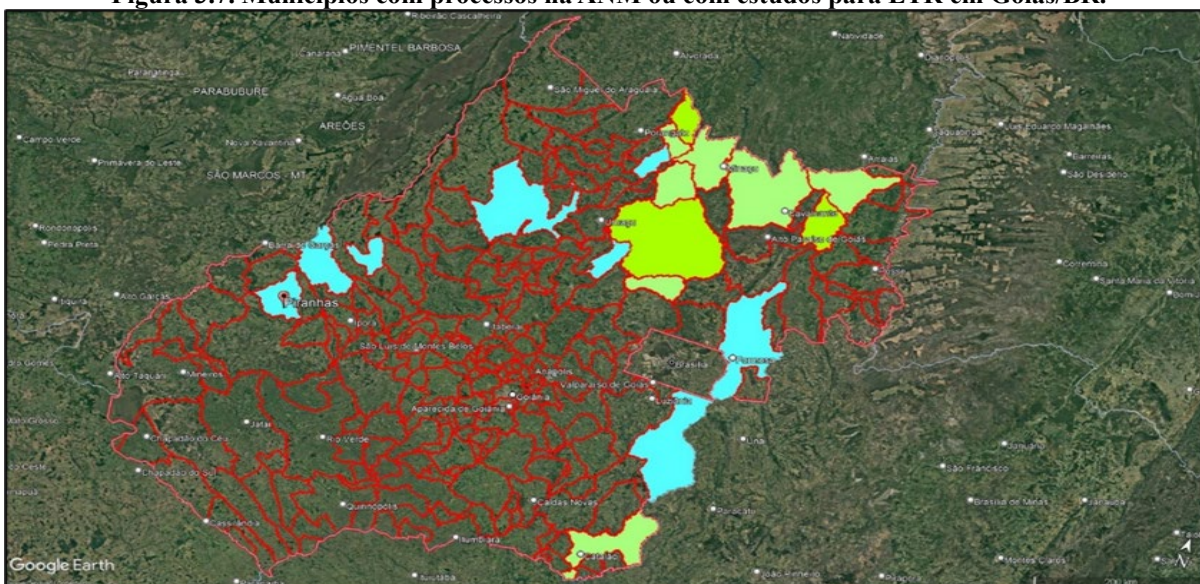
O complexo é formado por dois sistemas intrusivos, distantes 5 km entre si, a aproximadamente 38 km da cidade de Piranhas/GO, denominados Morro Preto Norte e Morro Preto Sul. Carbonatos, apatita, óxidos e hidróxidos de ferro foram os principais minerais identificados no complexo por (Nascimento et al., 2023).

Os carbonatitos se apresentam como soluções sólidas entre dolomita, ferrodolomita e ankerita, bem como magnesita e siderita. Em relação a apatita, foram identificadas quatro variações do mineral, algumas apresentando dosagens de ETRL variando de 0,11% a 1,18% e até 0,5% de Nb₂O₅.

A quantidade de áreas potenciais se reflete no número de processos protocolados na ANM e que se concentram em dez municípios do estado: Campinaçu, Catalão, Cavalcante, Mimoso de Goiás, Minaçu, Monte Alegre de Goiás, Montividiu do Norte, Niquelândia, Nova Roma e Trombas, a maioria deles na região norte do estado.

A Figura 3.7 apresenta a localização dos municípios com processos protocolados para ETR (em amarelo) e os municípios onde foram realizados estudos geológicos, mas para os quais ainda não existem processos protocolados junto a ANM.

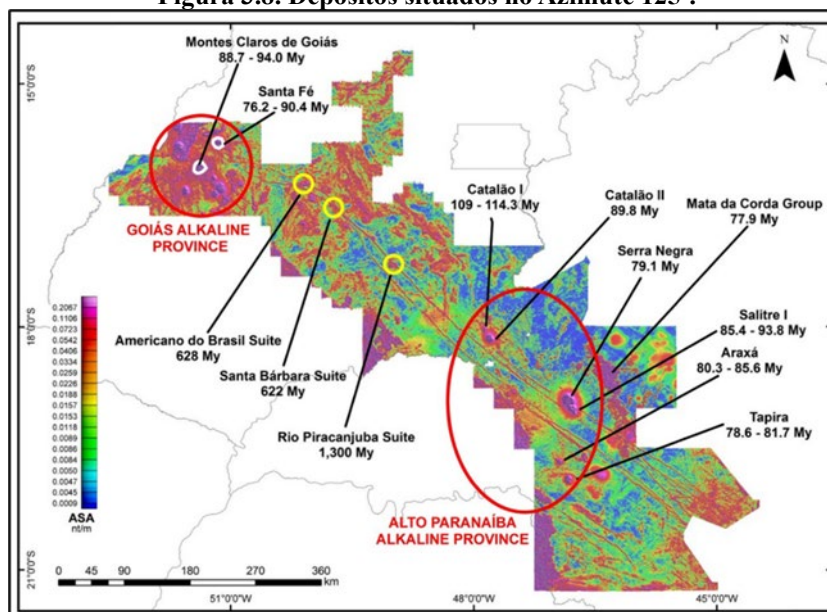
Figura 3.7. Municípios com processos na ANM ou com estudos para ETR em Goiás/BR.



Em verde, municípios com processos protocolados junto à ANM. Em azul, municípios com estudos acadêmicos, porém, sem processos protocolados.

Algumas dessas áreas estudadas integram o Lineamento Azimute 125°, considerada a região mais importante no que diz respeito à distribuição de kimberlitos e carbonatitos no Brasil, se estendendo do Rio de Janeiro ao limite dos estados de Goiás e Mato Grosso, com larguras variando entre 200km e 300km (Moraes et al., 2021). No estado de Goiás o Azimute 125° se estende por uma faixa que abrange as regiões sudeste, central e noroeste, dos municípios de Catalão (sudeste) a Montes Claros de Goiás (noroeste), como mostra a Figura 3.8.

Figura 3.8. Depósitos situados no Azimute 125°.



Fonte: Moraes et al. (2014)

Na imagem é possível observar a área dos estudos magnetométricos realizados dentro do projeto da CPRM (atual SGB) com destaque para os principais depósitos no lineamento.

3.7 PROJETO MOCA

Em 2018 foi firmada uma parceria entre instituições brasileiras e alemãs para realização do Projeto MoCa (acrônimo para Monazite Catalão), financiado pelo Ministério Alemão de Educação e Pesquisa através da chamada “CLIENT II – International Partnerships for Sustainable Innovations”, com o objetivo de investigar o potencial de extração de ETR a partir dos rejeitos da empresa CMOC Brasil, que produz fertilizantes e liga ferronióbio a partir da apatita e pirocloro respectivamente (Silva e Goldman, 2020).

Sem uma rota de processamento adequado para as terras raras, elas são rejeitadas durante o processo de processamento da apatita e pirocloro, sendo depositadas nas barragens de rejeito.

A grande demanda da Alemanha por produtos à base de ETR e o interesse do Brasil em produzir estes elementos foi crucial para o desenvolvimento dessa parceria estratégica, que conta com as seguintes instituições parceiras:

Brasil

- CMOC International Brasil (Brasil)
- Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral (LaMPPMin/UFCAT)

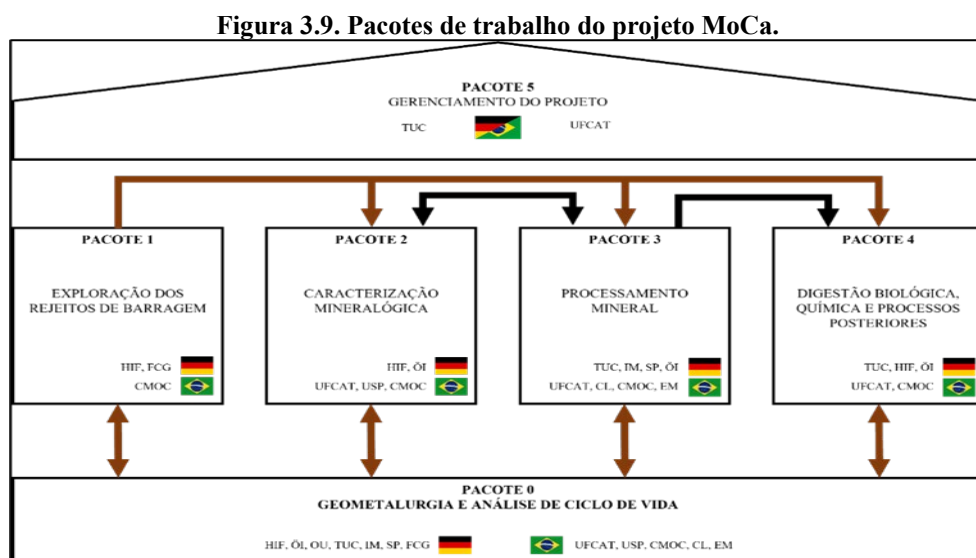
- Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT-USP)
- Clariant Mining Solutions S/A
- Inbras-Eriez Equipamentos Magnéticos e Vibratórios Ltda. (EM)

Alemanha

- Technische Universität Clausthal (TUC)
- Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V. (HIF)
- Öko-Institut e.V. (OI)
- FUGRO Consult GmbH (FCG)
- Outotec GmbH & Co. KG (OU)

O projeto foi conduzido com base em critérios econômicos e de sustentabilidade para o desenvolvimento de métodos modernos para exploração de rejeitos de mineração em barragens, e com base na caracterização físico-química dos rejeitos, serão testadas rotas de processo que permitam o enriquecimento dos ETR até dosagens que possibilitem o seu processamento hidrometalúrgico, onde deverão ser produzidos óxidos mistos de terras raras, com subsequentes testes em escala industrial.

O projeto foi estruturado em seis pacotes de trabalho: (1) Pacote 0: Geometalurgia e análise de ciclo de vida (ACV); (2) Pacote 1: Exploração de rejeitos de barragem; (3) Pacote 2: Caracterização mineralógica; (4) Pacote 3: Processamento mineral; (5) Pacote 4: Processamento biológico e químico; (6) Pacote 5: Gestão de projeto. A Figura 3.9 mostra como esses pacotes de trabalho se relacionavam.



Fonte: adaptada de Silva e Goldmann (2020).

Os pacotes de trabalho foram detalhados por Silva e Goldmann (2020).

Pacote 0: o principal objetivo deste pacote de trabalho era criar uma extensa base de dados para a cadeia produtiva de terras raras e incluía como subpacotes: geometalurgia, análise de ciclo de vida, avaliação econômica e plano de ação.

Pacote 1: neste pacote foram testadas novas tecnologias de caracterização de rejeitos de barragens baseadas em sensores, que permitiriam estimar o potencial econômico de rejeitos de forma mais rápida, precisa e baseando-se em padrões de custo-benefício. Seus subpacotes incluíam: campanha de amostragem, caracterização 3D in situ, modelamento 3D e workshops para treinamento de parceiros alemães e brasileiros;

Pacote 2: neste pacote foram realizadas a caracterização mineralógica, microestrutural e minero-química, sendo empregadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX), determinação da liberação dos minerais (MLA), avaliação quantitativa dos minerais (QEMSCAN). Devido as dificuldades de caracterizar minerais com granulometrias muito finas, o que era esperado para os depósitos Catalão I e II, foram utilizadas técnicas de difração de raios X (DRX) ou microtomografia computadorizada, assim como microsonda eletrônica para quantificação dos minerais presentes. Seus subpacotes envolviam: mineralogia dos rejeitos, amostras do processamento mineral e mineralogia das amostras do processamento.

Pacote 3: este pacote visava o desenvolvimento de uma rota de processamento para produção de um concentrado de monazita com pelo menos 40% para alimentar processos químicos subsequentes. Considerando os tamanhos reduzidos das partículas foram realizados ensaios de separação magnética, dosagem centrífuga e flotação;

Pacote 4: neste pacote seria desenvolvido um processo biológico/químico para produzir concentrado de alta pureza de óxidos de terras raras e sais de fosfato como subproduto para a indústria de fertilizantes;

Pacote 5: este pacote englobava a coordenação do projeto, responsável pela promoção da comunicação com o Ministério de Educação e Pesquisa Federal da Alemanha, que patrocinou o projeto, além da promoção de integrações que permitiram a troca de informações entre os colaboradores.

CAPÍTULO 4 – PROCESSOS FÍSICOS DE CONCENTRAÇÃO DE ETR

Cada depósito mineral possui características distintas e associações mineralógicas que demandam o emprego de técnicas de processamento adequadas para que os elementos de interesse sejam adequadamente concentrados, e embora os principais minerais portadores de terras raras sejam bem conhecidos, muitos ainda não possuem rotas de processamento definidas (Zhang, Zhao e Schreiner, 2016).

O processamento dos minerais portadores de ETR é feito normalmente por uma combinação de operações unitárias que envolvem: dosagem gravítica, separação magnética, separação eletrostática e flotação (Jordens, Cheng e Waters, 2013).

4.1 SEPARAÇÃO GRAVÍTICA

A separação gravítica é uma das mais antigas técnicas de dosagem mineral e se baseia na diferença de densidade entre os minerais, com a separação sendo promovida pela ação da força da gravidade ou forças centrífugas (Luz, Sampaio e França, 2010).

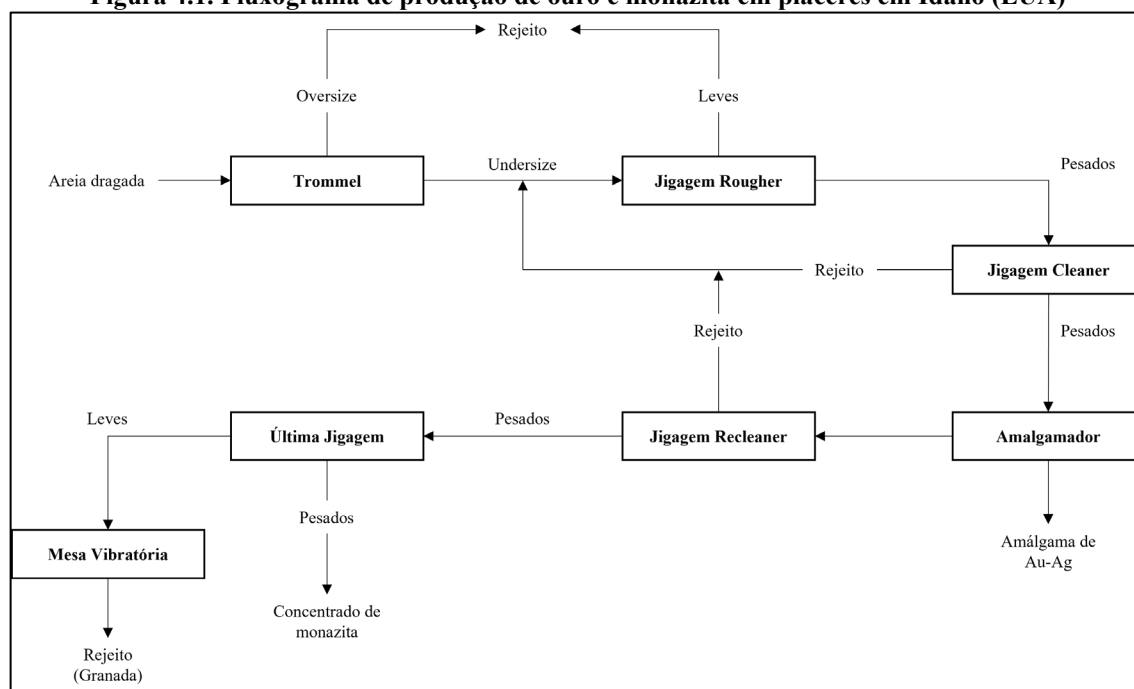
Falconer (2003) relata que o método é muito atrativo por ter custos de capital e de operação relativamente baixos, e por não operarem com reagentes químicos e temperaturas elevadas são considerados ambientalmente amigáveis.

Como as densidades dos minerais portadores de ETR variam tipicamente entre 4 g/cm³ e 7 g/cm³ e encontram-se associados a silicatos de menor densidade, a separação gravítica é uma alternativa que deve sempre ser considerada, embora as técnicas convencionais sejam limitadas a tamanhos de partículas de até aproximadamente 74 µm (Luz, Sampaio e França, 2010). Um dos processos mais simples para dosagem de ouro e monazita que emprega apenas dosagem gravítica é ilustrado na Figura 4.1.

O mesmo processo era utilizado para recuperação de ouro e monazita em depósitos auríferos do tipo plácer em Idaho (EUA) e nos depósitos estaníferos do Sudeste Asiático nos anos 1950.

Embora os processos convencionais de separação gravítica sejam mais aplicados às partículas com tamanhos superiores a 74 µm, a separação de partículas menores ainda é possível pela aplicação de técnicas centrífugas em aparelhos como o concentrador Knelson, Falcon ou os Separadores Mozley, que exploram grandes diferenças de densidade entre as partículas, mas operam em regime semi-contínuo em teores menores que 0,1% em peso do mineral de interesse (Krishnamurthy e Gupta 2016).

Figura 4.1. Fluxograma de produção de ouro e monazita em placeres em Idaho (EUA)



Fonte: adaptada de Krishnamurthy e Gupta (2016).

Alguns equipamentos têm evoluído para vencer limitações de processo, como possibilitar sua utilização de forma contínua, como o concentrador Knelson (Nayak, Jena e Mandre, 2021) e operar com minérios com granulometrias mais finas, como é o caso do Concentrador Falcon de Ultrafinos, que opera em faixas de tamanho entre 75 μm e 3 μm (Norgren e Anderson, 2021).

Os circuitos de processamento dos minerais portadores de ETR podem ser compostos exclusivamente de operações gravíticas, mas o mais comum é ter associações de processos que permitam a recuperação de minerais com diferentes características, aumentando a relação teor-recuperação.

A separação gravítica é muito empregada na dosagem de monazita de areias de praia, onde são utilizados concentradores cônicos em etapas de pré-dosagem, seguidos por concentradores espirais (Jordens, Cheng e Waters, 2013). No Egito, Moustafa e Abdelfattah (2010) estudaram a recuperação de areias monazíticas locais, utilizando uma rota composta por mesas vibratórias associadas a separadores eletrostáticas e magnéticos, produzindo um concentrado final com 97% de monazita e recuperação global de 76,8%.

Li e Yang (2014) reportaram a utilização de mesas vibratórias no processamento da bastnaesita no depósito de Sichuan Mianning, na China. O minério é cominuído até 62% passante em 200 mesh e submetido a uma classificação hidráulica em quatro frações, cada uma

das quais segue para mesas vibratórias, onde são obtidos concentrados com teores de 30%, 50% e 60% e com recuperação global de 75%.

Dehaine e Filippov (2015) estudaram o potencial de recuperação de metais e ETRL do rejeito da produção de caulim de uma planta localizada em Cornwall (UK). Na primeira etapa do estudo foi realizada uma pré-dosagem desses elementos usando concentrador Falcon e mesa vibratória, seguida por caracterização química e mineralógica dos elementos presentes. Os resultados mostraram que 95% desses minerais encontram-se na fração menor do que 100 μm , sendo encontrados tanto no rejeito micáceos quanto no concentrado de caulim, em dosagens da ordem de 168 ppm e 103 ppm, respectivamente.

Na segunda parte do estudo, Dehaine, Filippov e Joussemet (2017) submeteram o rejeito a um peneiramento em 180 μm e 53 μm . O *oversize* da peneira de 180 μm foi rejeitado e o material maior do que 53 μm seguiu para um circuito composto por concentrador espiral e mesa vibratória, otimizados pela relação teor-recuperação, seguidos por testes *scavenging* para determinar o número de operações. Os teores máximos alcançados para os ETR foram da ordem de 1,6% com aproximadamente 70% de recuperação global em uma única etapa. O material menor do que 53 μm foi deslamado e submetido a ensaios de dosagem centrífuga em Concentrador Falcon de Ultrafinos e flotação (etapas *rougher*, *cleaner* e *scavenger*), compondo a terceira parte do estudo de Filippov, Dehaine e Filippova (2016), onde foram comparados o desempenho dos processos. Embora a flotação tenha apresentado melhores resultados, os autores sugerem a utilização das técnicas combinadas visando melhorar as recuperações.

Marion *et al.* (2018), investigaram a utilização do concentrador espiral e do concentrador Knelson como uma etapa de pré-dosagem de um minério do depósito Nechalacho (Canadá). Os resultados mostraram razões de enriquecimento para o zircão de duas vezes e para os ETR de 1,8 vezes – resultados considerados bons pelos autores. Um fato importante observado, foi que o concentrador espiral só se mostrou efetivo em faixas granulométricas menores do que 150 μm , enquanto o concentrador Knelson apresentou bons resultados inclusive em frações maiores.

Norgren e Anderson (2021) conduziram testes utilizando Concentrador Falcon de Ultrafinos, concluindo que se trata de uma técnica viável para recuperação de bastnaesita a partir dos concentrados da flotação *rougher* ou *cleaner*, tendo rejeitado quantidades importantes de carbonatos presentes na amostra, embora alerte para o fato que usar etapas de flotação *cleaner* ou adicionar outras etapas, depende das especificidades do projeto.

4.2 SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

A separação magnética se baseia na resposta dos minerais quando expostos a um campo magnético, e essa resposta é influenciada pela força do campo magnético, seu gradiente (variação de campo), e a susceptibilidade do mineral ao campo magnético, permitindo que eles sejam atraídos ou repelidos.

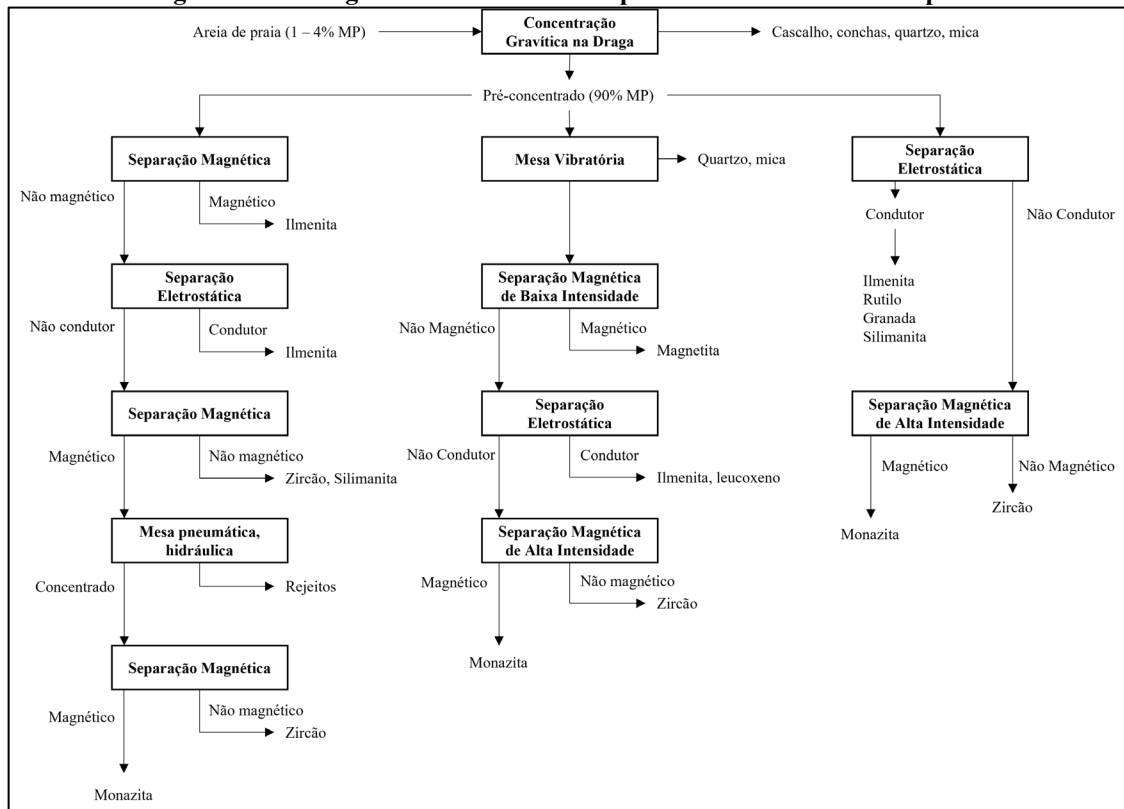
Os separadores magnéticos são classificados em: separadores de baixa intensidade, alta intensidade e alto gradiente. As faixas de tamanho das partículas separadas também dependem se a operação é feita a seco (partículas maiores) ou a úmido (partículas menores) (Luz, Sampaio e França, 2010). No processamento de minerais portadores de ETR, a separação magnética é usada para separar minerais de ganga altamente magnética ou concentrar minerais paramagnéticos portadores de ETR, como a monazita ou xenotima (Jordens, Cheng e Waters, 2013), mas é mais aplicada onde essas partículas são maiores do que 100 μm , abaixo do qual a flotação é preferida (Jordens *et al.*, 2016).

A técnica é consolidada no processamento de areias pesadas, normalmente associada a dosagem gravítica, separação eletrostática e flotação, mas também vem sendo empregada e testada para outros tipos de minérios, alguns dos quais são apresentados a seguir. A Figura 4.2 apresenta um fluxograma simplificado do processamento de areia de praia, comuns nos depósitos de Manavalakurichi e Chavara, na Índia.

Em Bayan Obo (China), atualmente são recuperados ferro, ETR e fluorita, em um processo contínuo que envolve separação magnética convencional e flotação. A separação magnética é aplicada à recuperação de magnetita e hematita, enquanto os ETR e fluorita são recuperados por flotação, alcançando teores de 50% e 90%, respectivamente (Wang *et al.*, 2020).

Visando recuperar escândio de um minério de terras raras da Província de Yunnan (China), Gao e Chen (2010) empregaram separação magnética de alto gradiente (1,8 T) em minério com granulometria d_{80} igual a 74 μm . Os resultados obtidos apontaram para a viabilidade de processamento do minério por rota magnética, com recuperações de Sc da ordem de 77,5% e enriquecimento de ETR, com recuperações para alguns elementos que chegaram a 90%. Os autores ainda sugerem outras etapas de separação em alto gradiente para recuperação adicional de ETR.

Figura 4.2. Fluxograma característico de processamento de areia de praia



Fonte: adaptada de Krishnamurthy e Gupta (2016).

Jordens *et al.* (2016a) e Jordens *et al.* (2016b) estudaram o comportamento de partículas de ganga e de minerais portadores de ETR do depósito Nechalacho (CANADA) submetidos a etapas de dosagem gravítica e magnética (a úmido e a seco), visando a produção de um pré-concentrado de ETR para flotação posterior. Os resultados ótimos foram obtidos na rota a úmido, com recuperação de 11,75% e teor de 7,5% de OTR que alimentariam uma etapa posterior de flotação.

A rota a seco não foi bem-sucedida, enquanto a rota à úmido apresentou minerais de ETR em diferentes fluxos (magnético e não magnético), significando que, ou o campo foi suficientemente alto para arrastá-los para o concentrado magnético, ou que estão associados a minerais de óxido de ferro.

O depósito de Dalucao, situado na Província de Sichuan, é considerado o segundo maior depósito chinês de terras raras contendo bastnaesita como mineral primário e opera uma planta de processamento que inclui processos combinados de separação gravítica – magnética – flotação, sendo a separação magnética à seco e a flotação aquecida, gerando condições de trabalho precárias, baixas recuperações e alto custo de produção. Xiong *et al.* (2018) testaram adaptações e propuseram a utilização de um circuito de flotação e separação magnética, obtendo

bons resultados, que quando testados industrialmente produziram concentrados com teores médios de 65% e 55% de recuperação global.

Kim *et al.* (2019) conduziram experimentos de viabilidade técnica para separar ETR de um depósito de placeres da Coreia do Norte. O principal mineral portador de ETR identificado foi a monazita, com alguma xenotima. A recuperação de ETR (leves mais pesados) aproximou-se de 99%, com teores de 45% em campos entre 1,0 T e 1,4 T. Os resultados confirmaram a viabilidade da separação magnética dos ETR e do aproveitamento de outros minerais por separação magnética e dosagem gravítica.

Abaka-Wood *et al.* (2019) realizaram estudos para recuperação de terras raras de um rejeito rico em óxidos e silicatos de ferro da *Real South Australian* (sul da Austrália) usando etapas *rougher*, *cleaner* e *scavenger* de separação magnética a úmido. Em campos de baixa intensidade a recuperação dos ETR alcançou 51% com teor de 1,25%, enquanto em campos de alta intensidade a recuperação ficou em 41% com teor igual a 1,08%, resultados atribuídos ao tamanho das partículas ($d_{80} < 70 \mu\text{m}$) e falta de liberação dos minerais aos quais estão associados.

Al-Ali *et al.* (2020) estudaram um minério proveniente do depósito carbonatítico de Songwe Hill (Malawi), e propuseram um fluxograma para processamento da sinquisita-Ce e apatita, principais portadores de minerais de ETRL e ETRP no depósito, respectivamente. Como a sinquisita está fortemente associada a outros minerais, a moagem fina é recomendada para promover liberação. A rota proposta inclui separação magnética e flotação, essa última para separar a sinquisita e apatita dos demais minerais e promover uma dosagem final.

Wang *et al.* (2020) propuseram a utilização de separação magnética supercondutora (4,5 T) para pré-dosagem de ferro, terras raras e fluorita de Bayan Obo. Os resultados obtidos mostraram recuperações de aproximadamente 98% com teores de aproximadamente 11% de OTR no magnético, e dosagem da fluorita na fração não magnética, resultados que poderiam auxiliar no processo da mina, reduzindo o consumo de reagentes na flotação e reduzindo o número de etapas de flotação.

4.3 SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

A separação eletrostática promove a separação dos minerais baseando-se na diferença de condutividade entre eles e pode ser empregada no processamento de minerais portadores de terras raras, contudo, algumas limitações do processo podem inviabilizar a sua utilização. Para que seja empregada a técnica, o minério a ser tratado precisa estar completamente seco, contudo, essa é uma condição muito difícil de ser atingida para minérios que precisem ser

cominuídos, uma vez que a moagem normalmente é realizada à úmido e uma etapa de secagem completa desse minério inviabilizaria a operação (AGENCY, 2012). Isso faz com que a técnica seja mais empregada no processamento de areias contendo minerais pesados, sejam elas oriundas de areias de praia ou placeres fluviais (Krishnamurthy e Gupta, 2016).

O fator de liberação e o mecanismo que produz as cargas superficiais são condicionantes do processo e as granulometrias mínimas para promoção de uma separação eficiente situa-se próximo dos 20 μm (Luz, Sampaio e França, 2010). A separação da monazita e da xenotima de minerais de ganga com densidades e susceptibilidade magnética similares é um exemplo de uso da separação eletrostática (Jordens, Cheng e Waters, 2013). Outras aplicações reportadas da utilização da separação eletrostática dizem respeito à dosagem de terras raras a partir de sucata de eletrônicos.

Estudos realizados por Popović *et al.* (2022), para recuperação de metais e ETR de placas de circuitos impressos, demonstraram a viabilidade dessa técnica quando associada a pirólise, que pode utilizar os gases e óleo gerados como fontes de energia. As recuperações de todos os ETR foram superiores a 63%, com um máximo de 92% para o ítrio na fração não condutiva.

CAPÍTULO 5 – FLOTAÇÃO

5.1 REAGENTES EMPREGADOS NA FLOTAÇÃO

De acordo com Baltar (2021), os reagentes empregados na flotação podem ser usados para: hidrofobizar as superfícies minerais das partículas que se deseja flotar; estabilizar as bolhas para que elas consigam manter-se estáveis e possam capturar as partículas hidrofóbicas e arrastá-las até a zona de descarga; inibir a flotação dos minerais de ganga; controlar o pH da polpa; a dispersão de partículas finas, dentre outras funções mais específicas.

Segundo Wills (2016), os reagentes empregados na flotação fazem parte de três grandes grupos básicos: coletores, espumantes e modificadores, cada um deles exerce funções específicas na flotação, atuando para melhorar o desempenho e proporcionar maior seletividade ao processo.

5.1.1 Coletores

Nos sistemas onde o mineral de interesse não é naturalmente hidrofóbico, é necessário adicionar reagentes químicos denominados coletores à polpa e agitá-la por um determinado período (tempo de condicionamento) para promover sua adsorção à superfície do mineral, hidrofobizando-a.

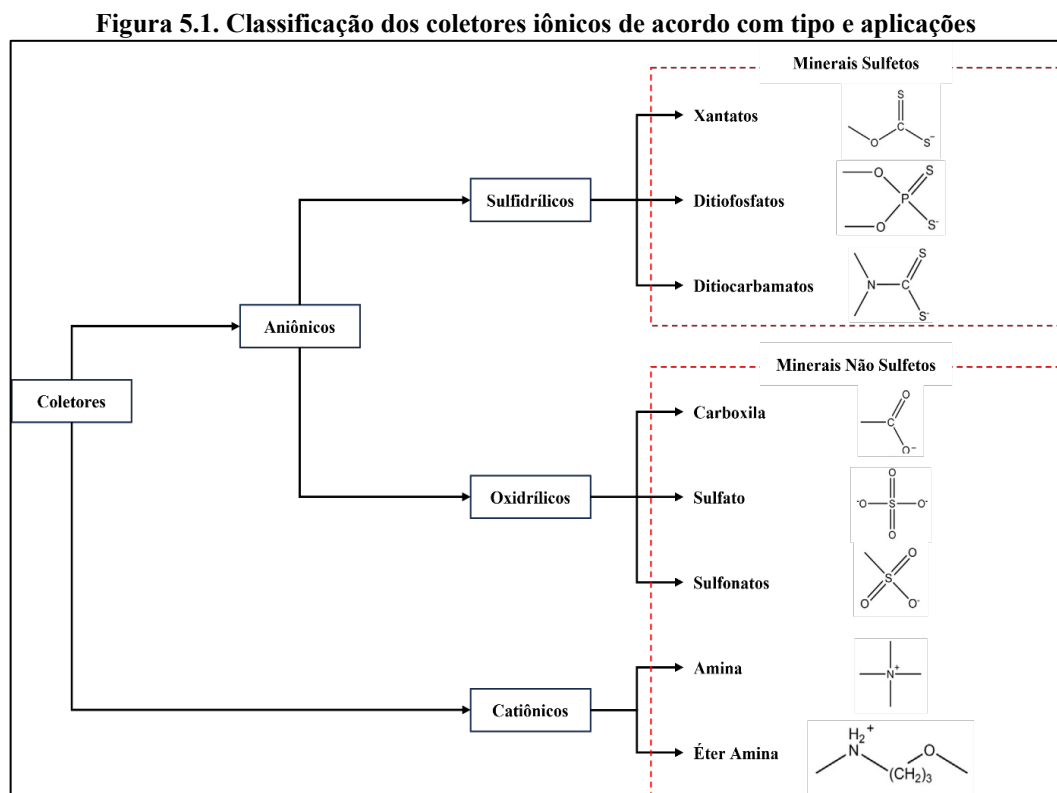
Bulatovic (2007) define os coletores como um amplo grupo de reagentes orgânicos que possuem diferenças tanto em sua composição química, quanto em relação à sua função. O objetivo dos coletores é formar, seletivamente, uma camada hidrofóbica na superfície de um determinado mineral na polpa de flotação, promovendo então as condições necessárias para que as partículas hidrofóbicas sejam fixadas às bolhas de ar e recuperadas no produto da flotação. Esses coletores se dividem em diferentes grupos baseados na sua capacidade de se dissociar na água, sendo classificados em não-iônicos e iônicos.

De acordo com Wills (2007), os não-iônicos são praticamente insolúveis em água e extremamente hidrofóbicos, como o querosene. São utilizados para flotar minerais naturalmente hidrofóbicos, como carvões e molibdenita, em um processo denominado flotação assistida por óleos (Laskowski, 1992). Seu objetivo é melhorar a flotabilidade desses minerais e adsorvem por interação hidrofóbica, uma tendência natural que partículas que repelem água tem de se juntarem. Uma variação desse processo foi descrita por Su, Xu e Masliyah (2006), e é denominado flotação por bolhas de óleo, que consiste no revestimento das bolhas de ar por óleo antes do contato com as partículas minerais. Burdukova e Laskowski (2009) reportaram que em alguns casos é possível que um coletor insolúvel seja formado e pareça adsorver

primeiro à bolha de ar e em seguida é transferido para a superfície do mineral, em um processo chamado coletor colóide.

Os coletores iônicos, por sua vez, são solúveis e heteropolares, ou seja, sua molécula apresenta um grupo apolar e um grupo polar, que pode ser de vários tipos. O grupo apolar possui propriedades hidrofóbicas, interagindo com as bolhas de ar, enquanto o grupo polar confere solubilidade à molécula e reage com a superfície dos minerais, por isso é chamado de grupo funcional ou reativo. Estes coletores são classificados de acordo com os seus grupos funcionais em aniônicos, catiônicos ou anfóteros, quando apresentam os dois grupos funcionais. Os coletores aniônicos são ainda divididos em dois grupos: oxidrídricos e sulfidrídricos. Nos primeiros, o carbono (ou fósforo) de ligação com a cadeia carbônica liga-se a um átomo de oxigênio, enquanto no segundo caso, a ligação é feita com um átomo de enxofre (Baltar, 2021).

A Figura 5.1 apresenta a classificação dos coletores de acordo com o tipo, se catiônico ou aniônico, e dentro do grupo aniônico, se sulfidrídrico ou oxidrídrico, com exemplos e aplicações, se para minerais sulfetados ou não sulfetados.



De acordo com Baltar (2021), os reagentes sulfidrídricos se caracterizam pelo grupo tiol ($-SH$), e dentro deste grupo estão os ácidos sulfidrídricos, empregados como coletores.

Apresentam pelo menos um átomo de enxofre (S) ligados a um átomo de carbono (C) ou fósforo (P). Por serem ácidos fracos, sua ionização depende do pH da polpa e se caracterizam por não adsorver às superfícies de minerais que não sejam sulfetos ou óxidos ativados por sulfetação prévia.

Os xantatos são os representantes mais importantes dos coletores sulfidrílicos, respondendo por cerca de 60% a 85% do consumo total de flotação de sulfetos. Eles são sais alcalinos (K ou Na), de cadeia curta e que são muito efetivos na flotação devido ao nível de hidrofobicidade natural dos sulfetos e da elevada estabilidade do composto formado pelo reagente com os metais pesados.

Segundo Bulatovic (2007), boa parte dos estudos conduzidos com reagentes oxidrílicos se referem a oleatos de sódio e ácidos oleicos, mais utilizados na prática industrial, embora muitos reagentes tenham sido desenvolvidos, especialmente para a flotação de tantalita, nióbio e titânio nos últimos anos. O desempenho desses reagentes está intimamente relacionado ao método de preparação da polpa e ao tipo de modificador e pH utilizados.

Dentre os coletores oxidrílicos, os carboxilatos se destacam. Diferem entre si pelo número de carbonos na cadeia e pelo tipo de ligações entre esses átomos, podendo ser saturadas (apenas ligações simples entre os carbonos) e insaturadas (pelo menos uma ligação dupla entre carbonos), podendo apresentar diferentes graus de insaturação. Seu poder coletor aumenta com o aumento da cadeia da molécula, em contrapartida, diminuem a sua solubilidade e a dosagem micelar crítica (CMC), que se refere a dosagem a partir da qual começam a se formar micelas. Os compostos com cadeias curtas são solúveis em água, enquanto os de cadeias longas são denominados ácidos graxos (Baltar, 2021).

5.1.2 Depressores

Segundo Wills e Finch (2016), os depressores são normalmente enquadrados dentro do grupo dos modificadores e são empregados para aumentar a seletividade dos coletores, atuando na superfície de minerais, para aumentar a sua hidrofiliabilidade.

Os mecanismos que determinam a sua eficiência podem atuar isoladamente ou em conjunto e dizem respeito a: adsorção de espécies hidrofílicas; bloqueio de sítios de adsorção; remoção ou ativação de espécies; e remoção de sítios hidrofóbicos. De toda forma, o pH da polpa exerce papel fundamental na química dos depressores.

Estes reagentes podem ser inorgânicos (exemplos incluem o cianeto, sulfato de zinco, dióxido de enxofre, sulfito/hidrossulfito e fosfatos) e orgânicos, estes podendo ser divididos em

naturais (exemplos incluem o amido, dextrina, carboximetilcelulose, tanino, quebracho e lignosulfonatos) e sintéticos (em sua maioria poliacrilamidas).

Baltar (2021) informa que os depressores orgânicos são considerados menos eficientes do que os inorgânicos, contudo, em função de não serem tóxicos, apresentarem maior resistência à oxidação e serem mais baratos, vem ganhando cada vez mais espaço no mercado.

Os reagentes naturais mais empregados na flotação correspondem a um pequeno grupo de polissacarídeos, composto principalmente por amido, dextrina (uma forma modificada do amido), a carboximetilcelulose ou CMC (uma forma modificada da celulose) e a goma guar. Estes reagentes apresentam, como principal mecanismo de adsorção à superfície mineral, a complexação química e/ou ligações de hidrogênio, mas em alguns sistemas é possível que outros mecanismos, como interações hidrofóbicas e eletrostáticas também ocorram. Devido suas propriedades similares, o custo acaba sendo o principal fator para definir qual o reagente será empregado no processo de flotação.

5.1.3 Espumantes

Bulatovic (2007) define os espumantes como compostos heteropolares com atividade superficial (OH, COOH, C=O, OSO₂ e SO₂OH) e um radical hidrocarbônico, capazes de adsorver na interface água-ar. As moléculas do espumante se arranjam na interface, de forma que os grupos hidrofílicos ou grupos polares se orientam para a fase aquosa, enquanto os grupos hidrofóbicos ou grupos apolares da cadeia hidrocarbônica para a fase gasosa.

Os espumantes reduzem a tensão superficial da água e envelopam as bolhas de ar, impedindo que elas colidam ou se toquem. Pela ação dos espumantes são criadas forças ao redor da bolha de ar que previnem que ela colapse, conferindo estabilidade à espuma formada, permitindo assim que as partículas hidrofóbicas arrastadas até a camada de espuma possam ser coletadas na descarga da espuma.

Alguns fatores como a composição iônica da polpa e a presença de minerais com granulometria ultrafina reduzem drasticamente o poder de espumação e a estabilidade da espuma. Além disso, o desempenho dos espumantes na prática industrial pode ser bem diferente de testes laboratoriais, isso porque os coletores parecem influenciar as propriedades dos espumantes.

Em um estudo realizado por Rahman, Ata e Jameson (2015), os autores concluíram que o aumento da dosagem do coletor em um sistema de flotação de cobre, produziu uma redução no nível de recuperação do mineral de interesse, ocasionado pela redução da estabilidade do

espumante. Por outro lado, o aumento da dosagem do espumante, aumentou a recuperação do mineral

Qiu *et al.* (2022) estudaram o efeito de coletores na estabilidade de espumas por modelamento e realizaram experimentos utilizando diethyldithiocarbamato de sódio (DDTC)/Butil xantato (BX) como coletores e MIBC como espumante, concluindo que os coletores reduziram a tensão superficial da polpa, estenderam a meia-vida da bolha e aumentaram a estabilidade da espuma.

Segundo Baltar (2021), os espumantes são classificados como iônicos ou neutros. Os iônicos apresentam grupos funcionais carboxil ($-\text{COOH}$), carbonil ($=\text{C}=\text{O}$), sulfo ($-\text{OSO}_2\text{OH}$ ou $-\text{SO}_2\text{OH}$) ou amino ($-\text{NH}_3$). A espuma formada por esses reagentes é úmida e persistente, mas também produzem forte atividade na interfase sólido-líquido, o que pode restringir o seu uso como espumante.

Os espumantes neutros são caracterizados pela presença de um ou mais grupos hidroxila ($-\text{OH}$) ligado a um átomo de carbono saturado da cadeia orgânica. Sem a presença de um grupo iônico, a atividade na interface sólido-líquido sou poucas ou nenhuma, o que não favorece a hidrofobização de minerais de ganga.

5.1.4 Modificadores

Esse grupo é composto por reagentes que tem a função de modificar a ação do coletor aumentando ou reduzindo a hidrofobicidade das partículas minerais e podem ser classificados em ativadores, depressores (tratados anteriormente), dispersantes e reguladores de pH.

5.1.4.1 Ativadores

Os ativadores atuam na superfície dos minerais, alterando características que favoreçam sua interação com o coletor para que se tornem hidrofóbicas, potencializando a adsorção do coletor. Geralmente são sais inorgânicos solúveis que se ionizam em solução e cujos íons reagem com a superfície mineral.

Segundo Baltar (2021), estes reagentes podem atuar diretamente na superfície do mineral, como um elo entre a superfície do mineral e o coletor, ou ainda suprindo íons definidores de potencial para a superfície do mineral.

Alguns reagentes também podem ser classificados como desativadores, removendo as espécies ativadores de superfície ou formando um composto hidrofílico na superfície do mineral, que impede sua ativação.

São exemplos de ativadores de superfície ions de cobre (Cu^{+2}) (Pecina *et al.*, 2006), de ferro (Fe^{+3}) (Jie *et al.*, 2014), de chumbo (Pb^{+3}) (Huangfu *et al.*, 2023) e sulfeto de sódio (Nie *et al.*, 2021).

5.1.4.2 Dispersantes

Esta classe de modificadores é empregada em sistemas onde a presença de partículas muito finas, com dimensões coloidais, em virtude das cargas elétricas contrárias, possam se juntar formando agregados ou recobrando partículas maiores, fenômeno conhecido como *slime coating*.

Nestes casos, a eficiência dos processos de flotação fica comprometida, pois as partículas passam a se comportar como partículas mistas, reduzindo a seletividade do processo. Nos processos em que a deslamagem é necessária, os agregados passam a se comportar como partículas grossas, o que dificulta o descarte dos finos. Os dispersantes são empregados para promover a repulsão eletrostática das partículas.

O efeito deletério das partículas finas na flotação é bem conhecido (Ndlovu, Farrokhpay e Bradshawn, 2013). Eles provocam o aumento do consumo de reagentes, reduzem a seletividade e o efeito de floculação afeta a estabilidade da espuma (Farrokhpay e Bradshawn, 2012) e aumenta a viscosidade da polpa (Genc *et al.*, 2012).

Além dos controladores de pH

5.1.4.3 Regulares de pH

Esse tipo de modificador é empregado com a função de ajustar o pH e conseqüentemente melhorar as condições de flotação, uma vez que afeta a carga superficial das partículas. Muitas vezes desempenham múltiplas funções, também atuando como dispersantes, depressores, ativadores ou sequestrantes.

Os reagentes mais empregados como reguladores de pH são o ácido sulfúrico, óxido/hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio, e carbonato de sódio, embora não seja incomum a utilização do ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido hidrófluorídrico ou fluossilícico, este último quando também se deseja um reagente que atue como fornecedor de íons F^- .

5.2 FLOTAÇÃO DE TERRAS RARAS

A flotação é uma das técnicas mais empregadas na dosagem de minerais de terras raras, principalmente em função de sua versatilidade no tratamento de mineralogias complexas e capacidade de processar partículas finas.

Em Bayan Obo, por exemplo, a complexa mineralogia local e o tamanho dos grãos de ETR variando entre 10 μm e 74 μm dificultam muito o processamento destes minerais por uma outra técnica que não a flotação (Jordens, Cheng e Waters, 2013).

A técnica é também a mais estudada, como mostram os números de artigos publicados na base de dados Scopus e apresentados na Tabela 5.1 para as diferentes técnicas de dosagem de minerais portadores de ETR.

Tabela 5.1. Número de artigos na Base Scopus sobre técnicas de dosagem de ETR

Palavras-chave	Retornos	Acesso aberto	% dos artigos
“Rare earth” AND “electrostatic separation”	18	05	1,86
“Rare earth” AND “gravity separation”	49	16	5,05
“Rare earth” AND “magnetic separation”	344	65	35,46
“Rare earth” AND “flotation”	559	93	57,63

O resultado mais antigo que a pesquisa retorna é uma publicação incompleta de 1968, que trata dos avanços na pesquisa e aplicações da física de estado sólido, onde são sumarizados alguns artigos que fazem parte de uma revista, que trata sobre as propriedades magnéticas dos elementos de terras raras (Seitz, Turnbull e Ehrenreich, 1968).

A partir do ano seguinte aparecem os primeiros artigos tratando especificamente sobre flotação, como segue: (a) do tratamento de minérios de urânio no Canadá, no qual são gerados subprodutos como os ETR (Gow e Ritcey, 1969); (b) sobre a separação da monazita da tantalita-columbita por flotação (Salatic e Moiset, 1969); e (c) a dependência do pH na flotação e propriedades adsorptivas de algumas areias de praia (Dixit e Biswas, 1969). Nos anos seguintes o número de publicações na área se manteve estável, com uma média de duas publicações anuais até 2009, quando os números começaram a aumentar, atingindo uma média anual de 36 artigos a partir de 2010.

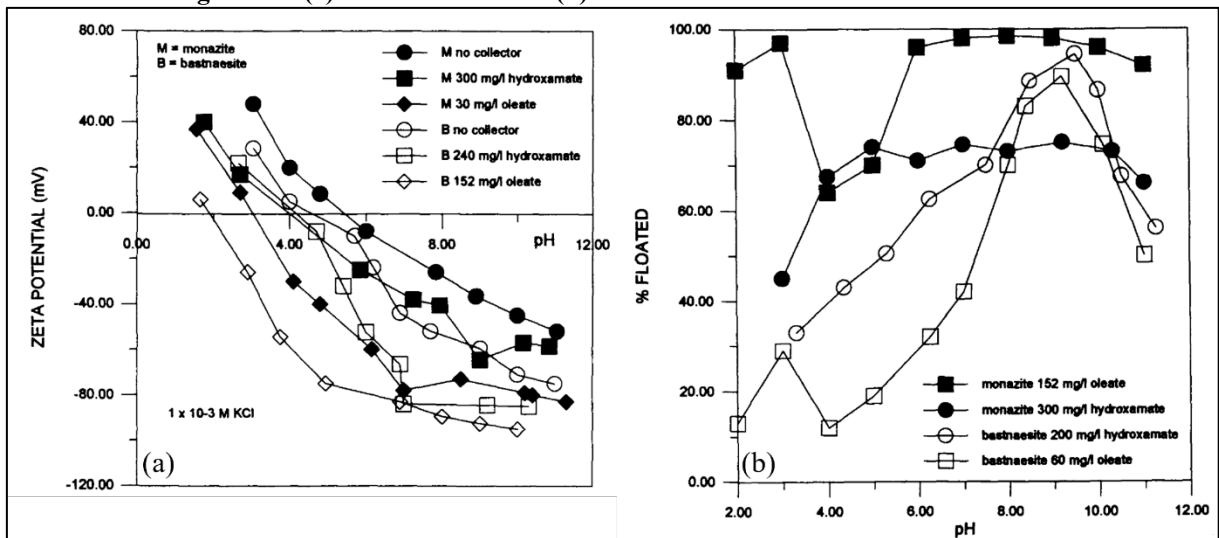
A China responde por mais de 27% (194 artigos) das publicações, seguida pelos Estados Unidos (10,9%), Rússia (9,6%) e Canadá (8,3%). Nesse base de dados o Brasil figura com apenas 0,86% das produções, o equivalente a seis artigos, embora apenas Pavez e Peres (1994) e Pavez, Brandão e Peres (1996) tratem efetivamente do tema.

Pavez e Peres (1994) realizaram ensaios de bancada com minério de monazita proveniente de São Gonçalo do Sapucaí/MG, composto por monazita, zircão e rutilo. O material

foi reduzido a uma fração $-210 \mu\text{m}$ e então submetida a ensaios com oleato de sódio e um hidroxamato comercial como coletores, metassilicato de sódio, como depressor e MIBC como espumante. Foram conduzidos ensaios de flotação *rougher* e *cleaner* e os resultados apontaram para recuperações na etapa *rougher* de 89,77% para o hidroxamato e 94,98% para o oleato, com teores do concentrado de 57,69% e 49,07% respectivamente, saindo de teores de alimentação de 3,15% e 2,92% respectivamente. Na etapa *cleaner* as recuperações obtidas foram de 75,75% para o sistema com hidroxamato e 80,33% para o sistema com oleato de sódio. Os teores obtidos foram de 65,17% e 66,73% respectivamente.

Pavez, Brandão e Peres (1996), em uma nota técnica, apresentam resultados de determinações do potencial zeta e de testes de microflotação em Tubo de Hallimond, conduzidos em amostra de monazita, proveniente de São Gonçalo do Sapucaí/MG em uma faixa granulométrica $-210 \mu\text{m} +105 \mu\text{m}$, e uma amostra de bastnaesita proveniente de Poços de Caldas/MG em uma faixa granulométrica $-210 \mu\text{m} +75 \mu\text{m}$. Para os dois minerais foram utilizados como coletor o oleato de sódio e octil-hidroxamato de potássio. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.2.

Figura 5.2. (a) Ponto isoeletrico e (b) flotabilidade da monazita e bastnaesita.

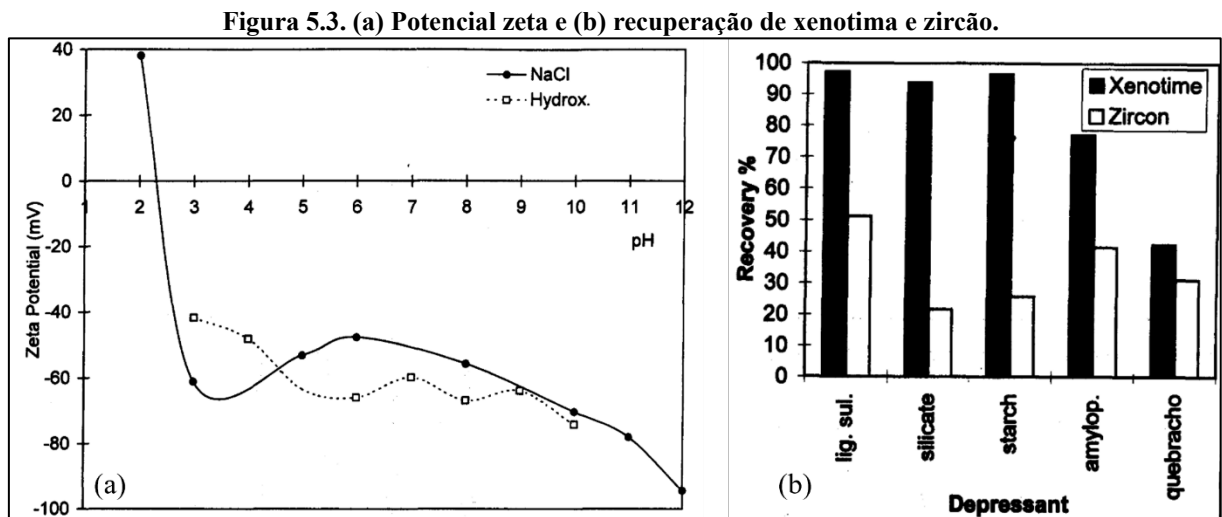


Fonte: Pavez, Brandão e Peres (1996).

O ponto isoeletrico das amostras foi testado, tanto para o mineral puro, quanto para os minerais já condicionados com os diferentes coletores. O PIE para a monazita foi pH 5,2 e para a bastnaesita pH 4,9. Os reagentes adsorvidos, nas regiões acima do PIE, deslocaram o potencial zeta para valores mais negativos. As melhores recuperações para os dois minerais, com os dois reagentes, foram obtidas em faixas de pH mais básicas, com exceção da monazita utilizando

oleato de sódio, que também obteve boa flotabilidade na faixa de pH de 2 e 3, com flotabilidade superior à 90%.

Pereira e Peres (1997) realizaram testes de dosagem em um pré-concentrado de xenotima proveniente da mina Pitinga/AM. A amostra possuía aproximadamente 95% de xenotima e 5% de zircão. O coletor utilizado foi o Flotador V3759 (hidroxamato) e foram testados, como depressores, lignina sulfonada, Quebracho, amido de milho convencional, amilopectina e metassilicato de sódio com relação peso $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1:1$. A Figura 5.3 apresenta os resultados dos testes de determinação do potencial zeta para a xenotima e os testes de flotabilidade em Tubo de Hallimond para a xenotima e zircão, com granulometria na faixa de $-212 \mu\text{m} +106 \mu\text{m}$, com os diferentes depressores.



Fonte: Pereira e Peres (1997).

A adição do hidroxamato não produziu mudanças significativas no potencial zeta, mas manteve o potencial negativo na faixa de pH de 2 a 3, próximo do ponto isoelétrico, o que indica uma quimissorção do hidroxamato.

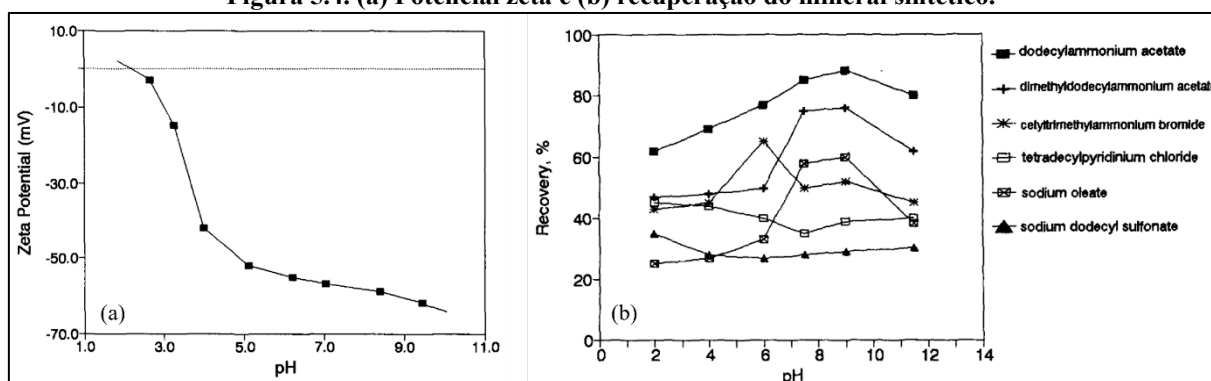
Os testes de microflotação indicaram pequenas interferências da lignina, metassilicato e amido na recuperação da xenotima, que ficaram acima dos 90%, enquanto a amilopectina e o quebracho reduziram a flotabilidade para valores abaixo de 80%. O metassilicato de sódio e o amido foram o que mais influenciaram na flotabilidade do zircão, reduzindo sua recuperação para 21,6% e 30,8% respectivamente.

Zheng e Lin (1994) observaram a existência de um mineral sintético de terras raras formado a partir do resfriamento da escória resultante da produção de ferro em Bayan. O mineral sintético é um flúor flogopita de bário e terras raras, que foi submetida a ensaios para determinação de seu potencial zeta e ensaios de flotação para recuperação do mineral sintético.

No estudo foram testados os seguintes coletores: acetato de dodecilamônio, acetato de didecildimetilamônio, brometo de cetiltrimetilamônio, cloreto de tetracetilpiridínio, oleato de sódio e dodecil sulfonato de sódio. Os resultados podem ser observados na Figura 5.4.

O mineral sintético apresentou potencial isoelétrico em pH de aproximadamente 2 e apresenta potencial negativo em uma ampla faixa de pH. Os estudos de flotação demonstraram que o acetato de dodecilamônio apresentou as melhores marcas de recuperação, em todas as faixas de pH, mas nas faixas mais básicas as recuperações superaram os 80%, com resultados ainda melhores sendo obtidos com a mistura sinérgica de oleato de sódio e acetato de dodecilamônio, com recuperações superiores a 90%.

Figura 5.4. (a) Potencial zeta e (b) recuperação do mineral sintético.



Fonte: Zheng e Lin (1994).

Ren *et al.* (1997) realizaram ensaios de microflotação de bastnaesita pura, proveniente da mina de Maoniuping (China), em células de flotação de 50 mL utilizando um ácido hidroxâmico modificado pela equipe. Os valores de recuperação aumentaram com o aumento do pH, atingindo valores de recuperação superiores a 90% para a faixa de pH 8,5 - 9,5 com consequente redução para faixas de pH mais alcalinas.

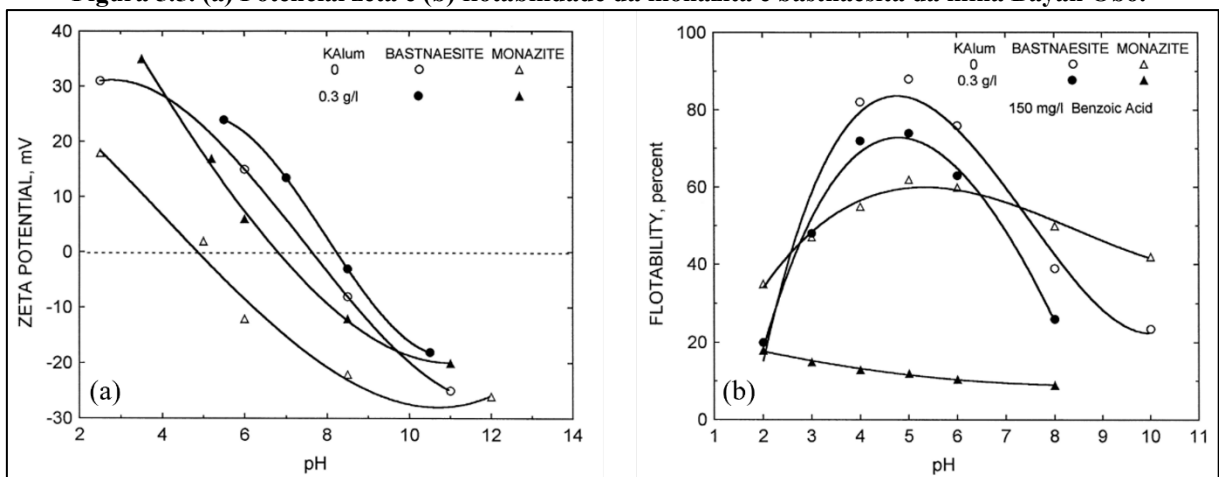
Ren *et al.* (2000) conduziram estudos eletrocinéticos e de flotação em minério de bastnaesita e monazita da mina de Bayan Obo (China). O sulfato de alumínio e potássio foi utilizado como depressor da monazita, enquanto ácido benzoico foi utilizado como coletor para a bastnaesita. A Figura 5.5 apresenta os resultados dos testes para determinação do potencial zeta e de flotabilidade da bastnaesita e da monazita.

O potencial zeta foi determinado com e sem adição de sulfato de alumínio e potássio, para os dois minerais, sendo obtidos pontos isoelétricos de 7,8 e 4,7 em água pura para a bastnaesita e monazita, respectivamente e 8,1 (bastnaesita) e 6,9 (monazita) em solução com 300 g/L de sulfato de alumínio e potássio. A mudança mais significativa no ponto isoelétrico

da monazita, sugere que a adsorção das espécies hidrolisadas do alumínio ocorre preferencialmente neste mineral.

Em relação à flotabilidade, quando se utiliza apenas o ácido benzoico, não existe seletividade aparente entre os dois minerais, mas quando é aplicado o sulfato de potássio e alumínio, percebe-se um forte efeito sobre a monazita e uma redução menos significativa na flotação da bastnaesita.

Figura 5.5. (a) Potencial zeta e (b) flotabilidade da monazita e bastnaesita da mina Bayan Obo.

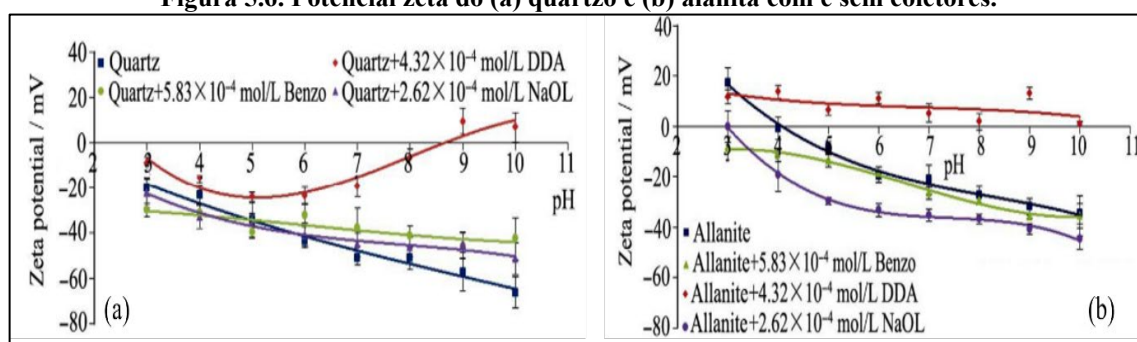


Fonte: Ren et al. (2000).

Jordens *et al.* (2014) mediram o potencial zeta da alanita, um silicato de terras raras, e quartzo, com os seguintes coletores: ácido benzohidroxâmico (Benzo), oleato de sódio (NaOL) e dodecilamina (DDA). Também foram realizados ensaios de microflotação visando a separação desses dois minerais. A alanita atingiu o ponto isoelétrico em pH 4, enquanto o quartzo manteve-se com potencial negativo na faixa de pH estudada, que variou entre 3 e 10.

A Figura 5.6 apresenta os resultados de potencial zeta para o quartzo e a alanita.

Figura 5.6. Potencial zeta do (a) quartzo e (b) alanita com e sem coletores.



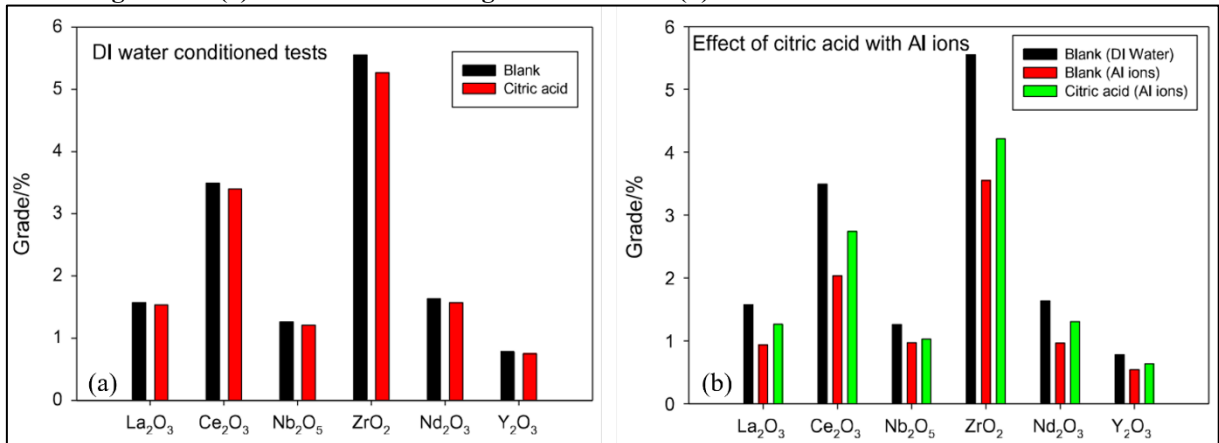
Fonte: Jordens et al. (2014).

Na presença da dodecilamina é reportado a adsorção dessas moléculas à superfície do quartzo em faixas de pH entre 2 e 3. Em pHs mais alcalinos o limite de solubilidade do reagente é excedido e a amina começa a precipitar na superfície do quartzo, aumentando a sua recuperação no flotado.

No caso da alanita, a dodecilamina adsorve a superfície na faixa de pH 4 a 10, quando a superfície do mineral está negativamente carregada, o que sugere uma adsorção física via interações eletrostáticas. O ácido benzohidroxâmico apresentou pouca interação com a superfície da alanita em pH menor do que 5, surpreendendo os pesquisadores em virtude de resultados já reportados que dão conta que os hidroxamatos são coletores muito fortes na flotação de minerais portadores de ETR. O oleato de sódio parece adsorver à superfície da alanita, deslocando o potencial zeta do mineral para faixas mais negativas em toda a faixa de pH estudada. Como um coletor aniônico, o oleato parece superar as repulsões eletrostáticas inerentes e adsorver quimicamente à superfície do mineral. As recuperações para o quartzo de aproximadamente 60% e zero de alanita utilizando 20 g/t de dodecilamina em pH 7 mostram que a separação seletiva é possível. Altas dosagens de ácido benzohidroxâmico (32 kg/t) foram usadas e observou-se baixa estabilidade da espuma e baixa recuperação da alanita.

Xia, Hart e Douglas (2015) investigaram o papel do ácido cítrico na flotação de ETR visando sua separação de silicatos. Os testes de flotação foram conduzidos usando água deionizada (padrão), água deionizada com adição de alumínio, e água deionizada com adição de alumínio e ácido cítrico. A Figura 5.7 apresenta os resultados de teores dos testes de flotação para todas as condições estudadas.

Figura 5.7. (a) condicionado com água deionizada e (b) com íons de alumínio e ácido cítrico.

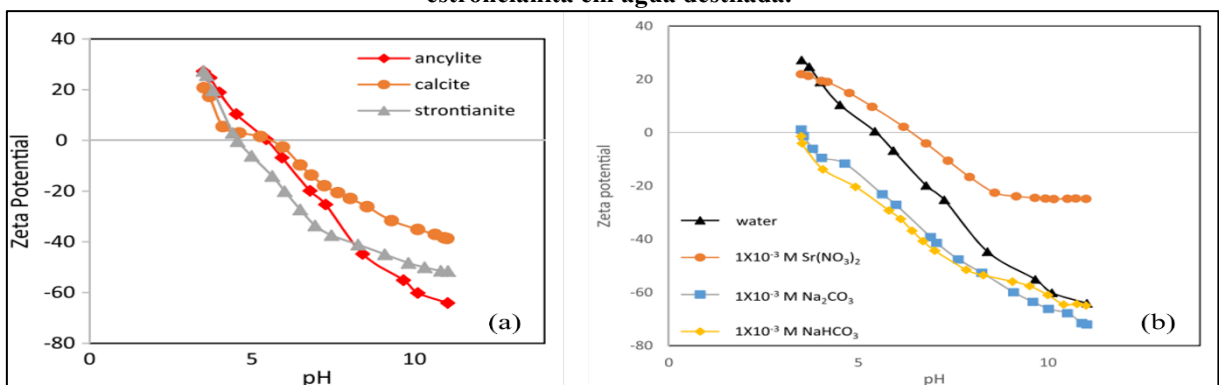


Fonte: Xia, Hart e Douglas (2015).

Todos os teores obtidos na flotação com ácido cítrico variaram para menos se comparados com os ensaios feitos apenas com água deionizada, mas a diferença é tão pequena, que é possível afirmar que o ácido cítrico não promoveu a dosagem de ETR. A adição de íons de alumínio à água deionizada produziu uma redução nos teores dos concentrados, que melhoraram levemente quando se adicionou ácido cítrico, que reduziu parte dos efeitos da adição do alumínio.

Cui e Anderson (2016) realizaram estudos fundamentais de química de superfície na ancilita, um carbonato de fórmula geral $(RE)_x(Sr,Ca)_{2-x}(CO_3)_2(OH)_x \cdot (2-x)H_2O$, muito comum em nefelina cianitos e carbonatos, embora seja pouco estudada. Neste trabalho eles realizaram medidas de potencial zeta e promoveram ensaios de microflotação de ancilita, calcita e estroncianita. A Figura 5.8 apresenta os resultados dos potenciais zeta em diferentes eletrólitos e dos três minerais em água destilada.

Figura 5.8. (a) Potencial zeta da ancilita em diferentes eletrólitos; (b) potencial zeta da ancilita, calcita e estroncianita em água destilada.

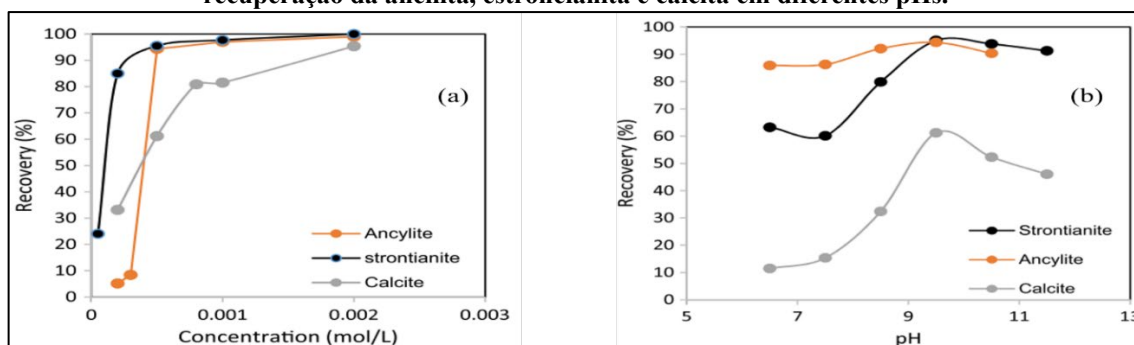


Fonte: Cui e Anderson (2016).

Os pontos isoelétricos dos três minerais em água destilada são muito próximos, com valores de 5,46 (ancilita); 4,50 (estroncianita); e 5,50 (calcita). Em pH abaixo de 5,46 o potencial zeta da ancilita se torna positiva, se tornando mais negativa com o aumento do pH. Ao testar diferentes eletrólitos, os autores determinaram que íons de CO_3^{2-} , HCO_3^- e Sr^{2+} alteraram os pontos isoelétricos da ancilita são íons determinadores de potencial, com mudanças acentuadas no potencial zeta na presença de íons CO_3^{2-} e HCO_3^- . A Figura 5.9 apresenta os valores de recuperação obtidos para os três minerais em estudos de microflotação com os minerais puros em pH 9,5 e em seguida variando-se o pH.

A recuperação da ancilita mostrou-se sensível tanto em relação à dosagem do coletor quanto ao pH da polpa. Com baixas dosagens do reagente seria possível fazer uma separação seletiva entre a ancilita e a estroncianita. Quando realizados testes de microflotação com dosagem do coletor igual a 5×10^{-4} M, foi possível observar que o pH exerce um papel menos relevante na recuperação da ancilita e impactando mais a calcita e a estroncianita.

Figura 5.9. (a) Recuperação em função da dosagem de coletor ácido octo-hidroxâmico em pH 9,5; (b) recuperação da ancilita, estroncianita e calcita em diferentes pHs.



Fonte: Cui e Anderson (2016)

Filippov, Dehaine e Filippova (2016) estudaram a flotabilidade de ETRL da fração fina ($-53 \mu\text{m}$) do resíduo de um caulim, provenientes dos depósitos de *St Austell* (UK). Os testes foram conduzidos utilizando oleato de sódio, um hidroxamato e o iso-tridecanol (PX4826), um reagente não iônico, como coletores, em pH entre 9,8 e 10 em etapas *rougher*, *cleaner* e *scavenger*.

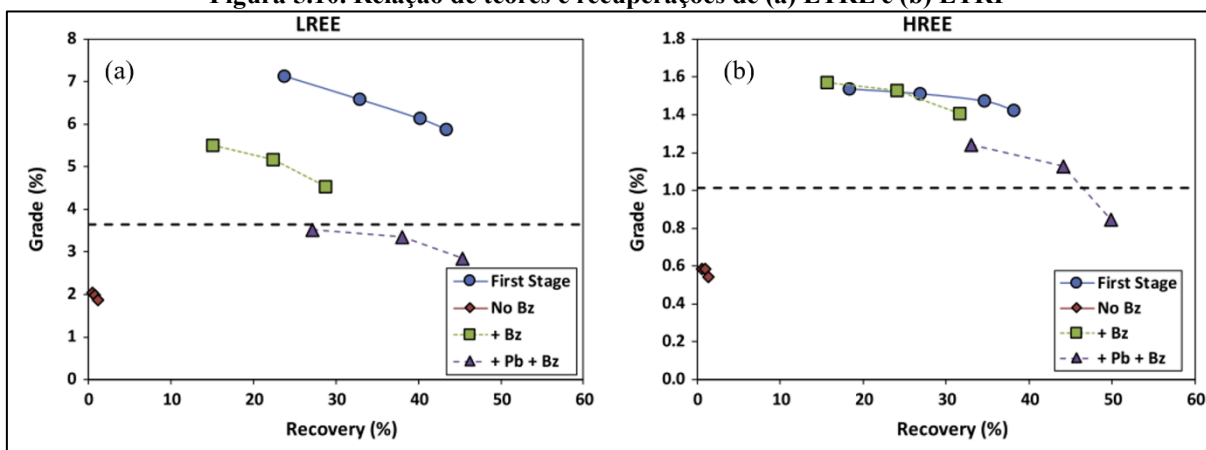
Os testes realizados com o oleato de sódio e o hidroxamato produziram teores de 3370 ppm e 2500 ppm, respectivamente. Com relação às recuperações, os testes com hidroxamato alcançaram 88%, enquanto a mistura de oleato de sódio e PX4826 produziu recuperações de 83% dos ETRL do minério. A mistura hidroxamato e PX4826 não melhorou os resultados da flotação global. Quando considerado apenas a etapa *rougher* o sistema com oleato de sódio e PX4826 foi responsável pela recuperação de 74% dos ETRL.

Jordens *et al.* (2016), promoveram ensaios de flotação utilizando ácido benzohidroxâmico como coletor de ETR em um pré-concentrado de operações de separação gravítica e magnética, realizadas em laboratório, de um minério proveniente do depósito de Nechalacho no Canadá. Os testes de flotação foram realizados em um primeiro estágio e em seguida foi realizado um acondicionamento (a) sem adição do ácido benzohidroxâmico, (b) com adição de ácido benzohidroxâmico e (c) com adição de cloreto de chumbo seguido de ácido benzohidroxâmico. Ensaios após acondicionamento seriam incrementais, mas os autores preferiram apresentar os dados de forma separadas, como mostra a Figura 5.10, que relaciona os teores e recuperações para os elementos de terras raras leves e pesadas.

Os melhores resultados foram obtidos no primeiro estágio da flotação, mas no caso das terras raras pesadas, o acondicionamento posterior com cloreto de chumbo apresentou maiores recuperações, o que poderia justificar esta etapa considerando os preços dos ETRP.

Galt (2017) estudou experimentalmente o comportamento adsorptivo do ácido salicilhidroxâmico (SHA) como coletor de óxidos e carbonatos sintéticos de Ce, Pr, Eu e Tb. Os experimentos foram conduzidos em faixas de pH 9, 10 e 11, por ser a faixa mais empregada nos processos comerciais de flotação de ETR.

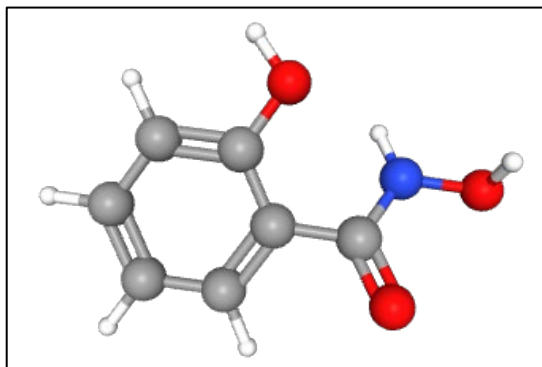
Figura 5.10. Relação de teores e recuperações de (a) ETRL e (b) ETRP



Fonte: Jordens et al. (2016).

O SHA é um ácido hidroxâmico N-hidroxibenzamida que carrega uma hidroxila fenólica na posição 2, cuja representação da molécula pode ser vista na Figura 5.11.

Figura 5.11. Estrutura molecular do ácido salicil hidroxâmico (SHA)



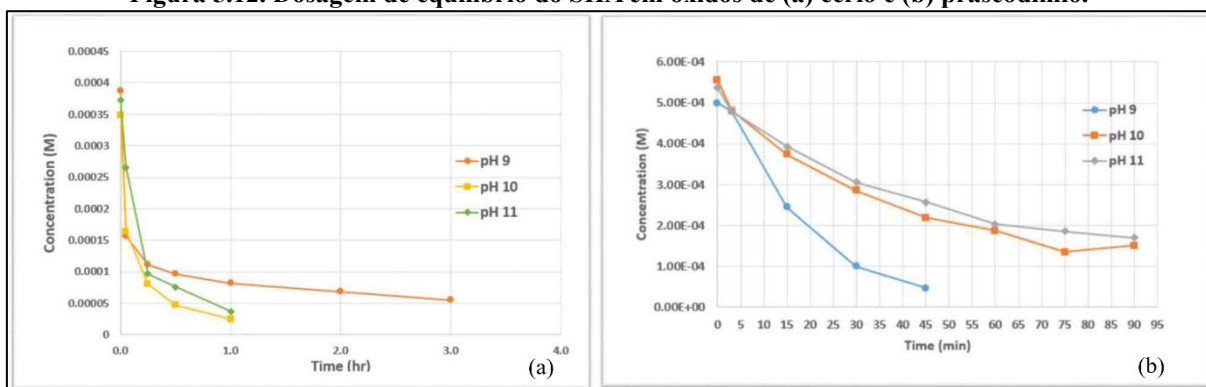
Fonte: PUBCHEM (2023).

Na representação do átomo do SHA, os átomos vermelhos representam oxigênio, os azuis, nitrogênios, os cinzas, carbono e os brancos o hidrogênio.

A cabeça do grupo hidroxamato possui uma distância molecular de 2,42 Å entre o oxigênio na posição inferior e o mais à direita, e formam uma estrutura quelante. Na Figura 5.12 estão apresentados os resultados obtidos nos testes de equilíbrio de dosagem para os óxidos de cério e praseodímio.

A cinética de adsorção do SHA se mostrou mais rápida e forte em pH 10 para o Ce e 9 para o Pr. No primeiro caso, o reagente desapareceu quase totalmente após uma hora nos pHs 10 e 11, e somente após cerca de três horas em pH 9. Já o praseodímio, as curvas de cinética de adsorção são muito parecidos para os pHs 10 e 11 e o SHA desaparece quase totalmente da solução após 45 minutos.

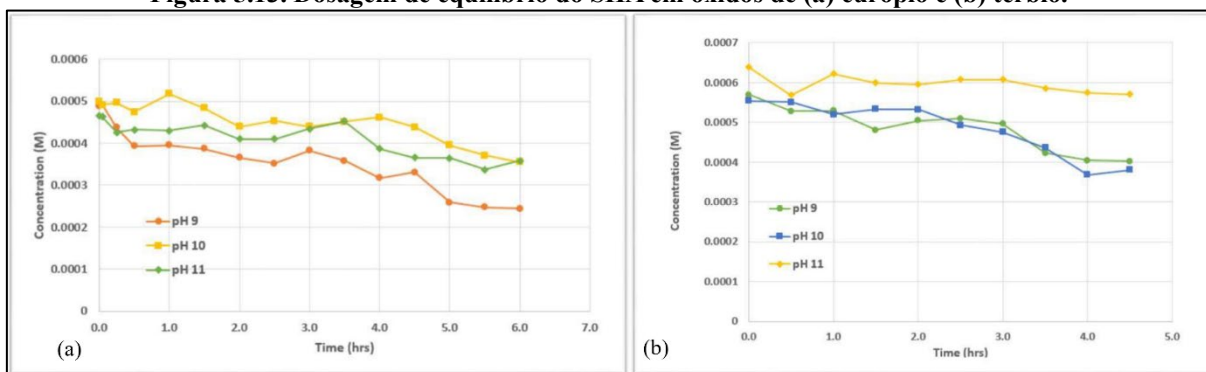
Figura 5.12. Dosagem de equilíbrio do SHA em óxidos de (a) cério e (b) praseodímio.



Fonte: Galt (2017).

As curvas de equilíbrio de dosagem para o európio e térbio são apresentadas na Figura 5.13.

Figura 5.13. Dosagem de equilíbrio do SHA em óxidos de (a) európio e (b) térbio.



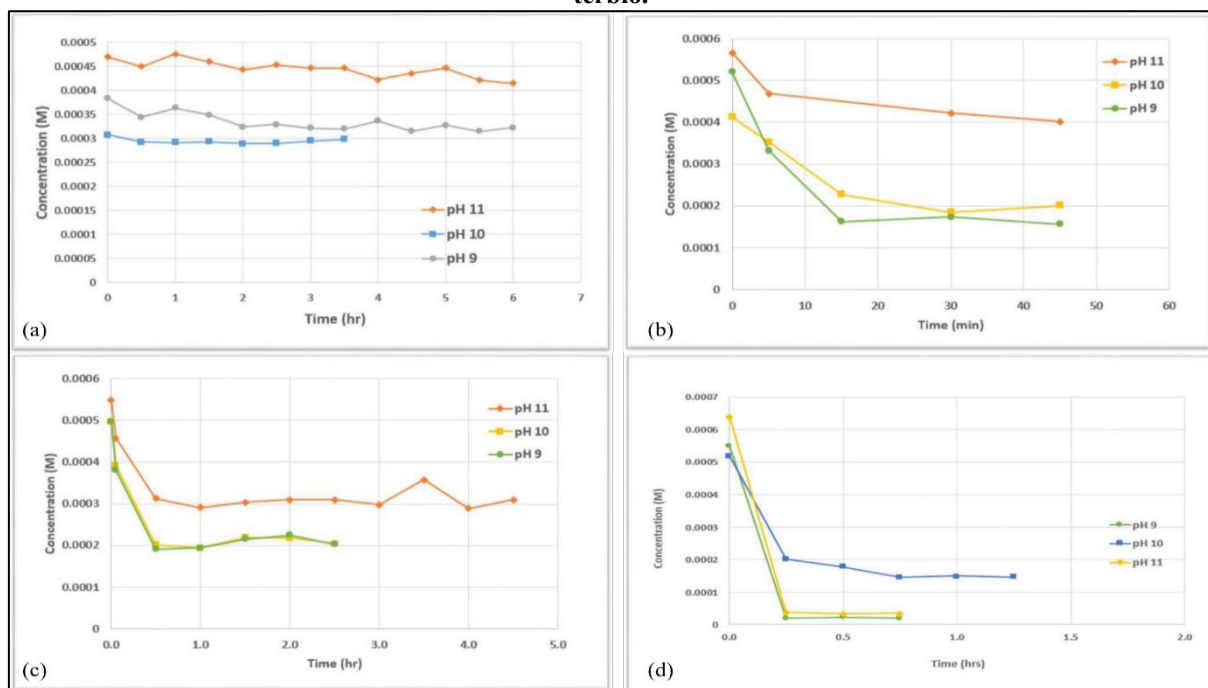
Fonte: Galt (2017).

O Eu e o Tb apresentaram adsorções mais fracas se comparadas ao Ce e Pr. Mesmo depois de seis horas, quando cessaram as medições, ainda havia reagente disponível na solução. Para o európio, a maior adsorção ocorreu em pH 9, enquanto para o térbio, isso aconteceu no pH 10. Galt (2017) sugere que a adsorção do reagente nos óxidos de ETR diminui com o raio iônico, e em todos os casos, em pH 11 foi onde se observou as menores taxas de adsorção. A Figura 5.14 apresenta as dosagens de equilíbrio do SHA para os quatro carbonatos.

O carbonato de cério estabilizou em menos de uma hora e mostrou uma baixa adsorção mesmo após seis horas em todas as faixas de pH. Para o carbonato de praseodímio, o resultado apresentou-se melhor, com uma adsorção mais forte em menor tempo, com grande similaridade para os pHs 9 e 10. Os níveis de adsorção do SHA na superfície do európio foram praticamente idênticos nos pHs 9 e 10, mas se mantiveram estáveis a partir de 30 minutos. O carbonato de térbio desapareceu quase completamente em 15 minutos nos pHs 9 e 11.

Quando comparou os resultados dos óxidos e dos carbonatos, Galt (2017) concluiu que para os óxidos as adsorções dependem parcialmente do pH e que a cinética diminui na direção $Ce > Pr > La > Nd > Y > Eu > Dy > Tb$, coincidindo com a redução do raio atômico dos elementos. Em várias ocasiões foi observado que a dosagem do SHA diminuiu e voltou a aumentar, sugerindo um processo de dessorção quando a adsorção era fraca e que pode ser atribuída à competição do SHA pela superfície dos óxidos com carbonatos (CO_3^{2-} ou HCO_3^-).

Figura 5.14. Dosagem de equilíbrio do SHA em carbonatos de (a) cério, (b) praseodímio, (c) európio e (d) térbio.



Fonte: Galt (2017).

No caso dos carbonatos, a ordem de cinética foi praticamente reversa, apresentando-se como $Ce < La < Pr < Nd < Eu < Dy < Tb < Y$. Alguns fatores que podem atuar para este comportamento referem-se à complexação de ETR com carbonatos, que pode fazer com que o raio atômico desses elementos seja aumentado, favorecendo a adsorção de ETRP, mas não de ETRL. Sendo assim, a adição de Na_2CO_3 na polpa, segundo o autor, poderia colaborar para melhorar a flotação dos ETRP ao formar carbonatos destes elementos, enquanto os óxidos de ETRL não seriam afetados e permaneceriam com sua alta capacidade de flotabilidade.

Outro ponto importante levantado por Galt (2017) se refere à propriedade quelante dos hidroxamatos, que relacionam o tamanho catiônico ao tamanho da cabeça do grupo do coletor: quanto mais próximos os diâmetros iônicos dos ETR do tamanho da cabeça do grupo, mais forte e rápida ocorrerá a adsorção. Já no caso dos carbonatos, a coordenação dos íons de ETR podem tornar os diâmetros iônicos muito grandes para o quelato, reduzindo assim a eficiência da adsorção.

Abaka-Wood, Addai-Mensah e Skinner (2018) investigaram a flotabilidade da monazita (Minas RZ, Austrália) em um minério sintético contendo ferro (*Australian Bulk Minerals, Austrália*) e quartzo (Unimin, Austrália) empregando SHA como coletor e amido de milho e silicato de sódio como depressores. Os testes, conduzidos em célula Denver, demonstraram que o SHA não é seletivo, flotando todos os elementos presentes. Com dosagem de 2.000 g/t de

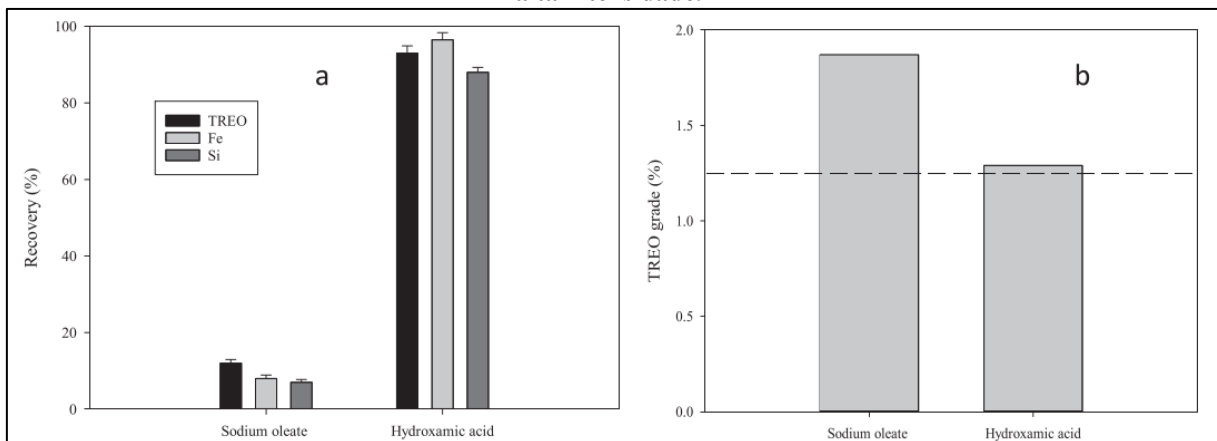
SHA, as recuperações atingiram valores de 99% (ETR), 96% (Fe_2O_3) e 80% (SiO_2). Quando o amido foi utilizado como depressor, na dosagem de 4.000 g/t as recuperações foram de 93% (ETR) 81% (Fe_2O_3) e 38% (SiO_2), com resultados inferiores para o silicato de sódio.

Abaka-Wood *et al.* (2019) estudaram a recuperação de ETR em célula de bancada, em pH 9, empregando ácido hidroxâmico e oleato de sódio como coletores e silicato de sódio e amido de milho como depressores.

O minério apresentava mineralogia complexa, formada pelos seguintes minerais de terras raras: bastnaesita, monazita, estetindita, branerita, florencita e estivelita. A minério apresentava como principais elementos de ganga hematita/magnetita, goetita/limonita e minerais silicatados (quartzo, ilita, moscovita, anita e feldspato). Antes dos testes de flotação os minerais foram submetidos a uma pré-dosagem em concentrador magnético, obtendo-se um concentrado magnético (1,25% de ETR) e um rejeito não magnético (1,15% de ETR), ambos submetidos à flotação. Os testes *rougher* utilizaram dosagens de 3.000 g/t de oleato de sódio e ácido hidroxâmico. Silicato de sódio e amido de milho com dosagem de 1.500 g/t cada, foram utilizados em conjunto e os resultados podem ser observados na Figura 5.15.

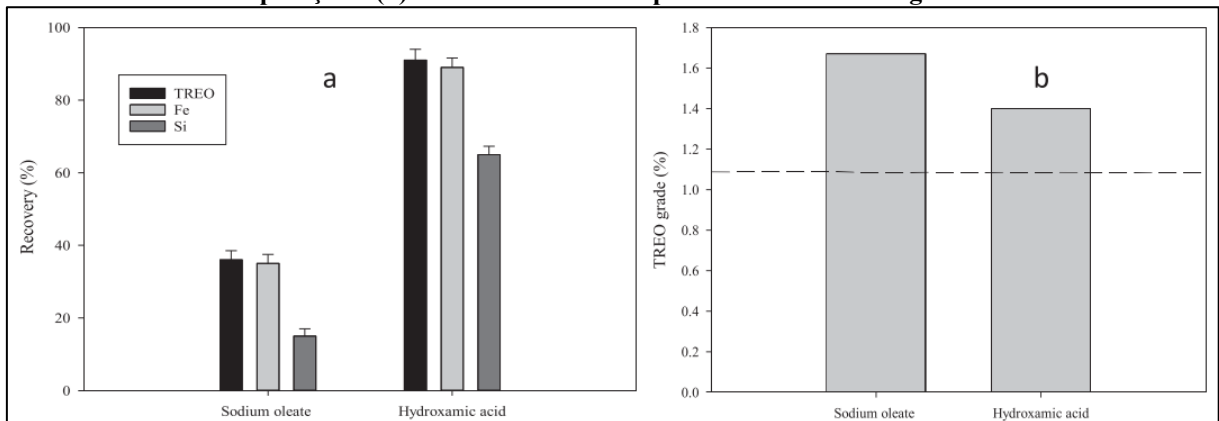
Os testes com oleato de sódio apresentaram baixas recuperações, embora os resultados para ETR totais tenha sido ligeiramente superior, com 12% de recuperação e teor de 1,87%. O ácido hidroxâmico promoveu uma recuperação muito maior para os três elementos, com recuperação de 63% de ETR e teor de 1,29%, com uma grande quantidade de minerais de ganga associados – 96% de recuperação de Fe e 88% de Si. Os resultados dos testes conduzidos com a fração não magnética podem ser vistos na Figura 5.16.

Figura 5.15. Resultados dos testes de flotação em escala de bancada em etapa *rougher* mostrando (a) recuperação e (b) teores totais de ETR para amostras pré-concentradas em concentrador magnético de alta intensidade.



Fonte: Abaka-Wood et al. (2019).

Figura 5.16. Resultados dos testes de flotação em escala de bancada em etapa *rougher* mostrando (a) recuperação e (b) teores totais de ETR para amostras não-magnéticas.



Fonte: Abaka-Wood et al. (2019).

Na fração não magnética, a recuperação com oleato de sódio foi superior aos resultados obtidos na fração magnética, mas ainda inferiores aos obtidos usando o ácido hidroxâmico, que atingiu uma recuperação total de 91% com teor de 1,4%. Os autores atribuem os melhores resultados obtidos na recuperação dos ETR à formação de quelatos com cátions de ETR^{3+} , mais estáveis do que os formados pelo ácido oleico.

CAPÍTULO 6 – MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e as metodologias empregadas nos experimentos para três minérios contendo ETR, provenientes de três diferentes depósitos localizados no estado de Goiás.

Todos os depósitos encontram-se na faixa denominada Azimute 125° e são: a) minério de nióbio, proveniente do complexo alcalino carbonatítico Catalão II, denominado Amostra CMOC; b) minério de fosfato, proveniente do complexo alcalino carbonatítico Catalão I, denominado Amostra MOSAIC; c) minério de nióbio, proveniente da região de Iporá, denominada Amostra Iporá.

6.1 AMOSTRA CMOC

A Amostra CMOC é proveniente da Mina Boa Vista, situada no Complexo Catalão II, mas beneficiada na Planta BVFR (*Boa Vista Fresh Rock*), situada no Complexo Catalão I.

O Complexo Catalão II está localizado nas coordenadas aproximadas 47°52' longitude oeste e 18°02' latitude sul, a cerca de 10 km do Complexo Catalão I (Machado Júnior, 1991) e aproximadamente 20 km da cidade de Catalão/GO. A Figura 6.1 traz uma imagem de satélite da Mina Boa Vista, localizada no complexo Catalão II.

Figura 6.1. Imagem de satélite da região do complexo Catalão II

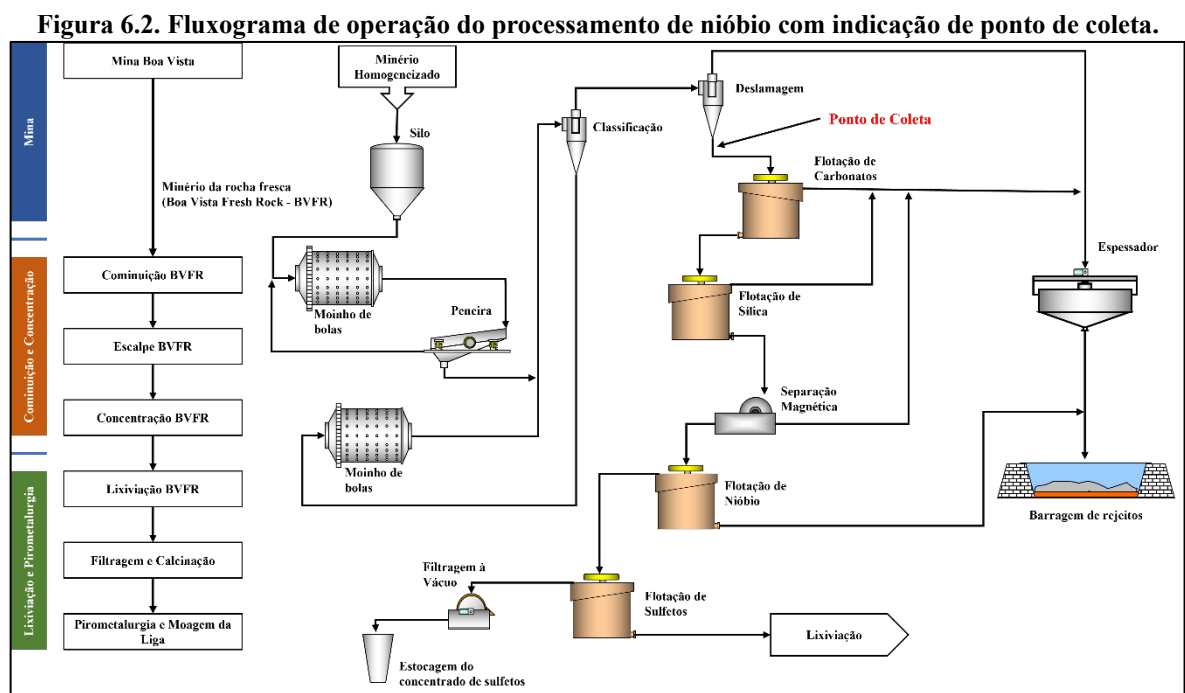


Fonte: Google Earth Pro. Imagem de 12.12.2022.

O complexo possui forma de domo circular, com uma área aproximada de 14 km², sendo composto por piroxenitos, sienitos, foscoritos, carbonatitos e lamprófito (Machado Júnior, 1991).

Devido ao alta susceptibilidade ao intemperismo químico em ambiente tropical, as rochas alcalinas que compõe o depósito formaram espessos horizontes, chegando a 80 m em alguns locais do complexo Catalão II (Palmieri, 2011).

O material foi coletado depois dos processos de cominuição e classificação, no *underflow* da deslamagem antes da flotação de carbonatos na usina de processamento de nióbio da CMOC, como indica a Figura 6.2.



Fonte: adaptado de Araújo et al. (2019).

Embora o projeto MoCa esteja relacionado ao aproveitamento de rejeitos da planta de processamento, as amostras foram coletadas antes da primeira etapa de flotação para que fossem evitadas interferências relacionadas a possíveis reagentes adsorvidos à superfície dos minerais já processados e a adoção de operações que promovessem a dessorção desses reagentes. As coletas foram realizadas por equipe interna da CMOC de forma manual e encaminhadas ao LaMPPMin acondicionadas em tambores de 40 L, cada um dos quais com aproximadamente 40 kg de sólidos.

6.1.1 Secagem

As amostras foram recebidas em tambores na forma de polpa, deixadas em repouso por 72 horas e então drenadas para remoção do líquido. Os sólidos foram transferidos para bandejas de alumínio, identificadas e encaminhadas para secagem em estufa de secagem e esterilização modelo SP-100/480-A, da SPLabor, sem circulação forçada de ar, a 90 °C por 24 horas.

6.1.2 Homogeneização e Quarteamento

Após a secagem, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas pelo método de pilha longitudinal, cônica e, após atingir uma massa de aproximadamente 14,5 kg, passaram a ser quarteadas em quarteador Jones, como descrito por Oliveira e Aquino (2007) e ilustrado na Figura 6.3.

Figura 6.3. Quarteamento em quarteador Jones.



O processo de quarteamento das amostras foi repetido até que fossem geradas alíquotas com massa de aproximadamente 450 g.

6.1.3 Determinação da Mineralogia Modal

A mineralogia modal foi determinada por Microanálise de Sonda Eletrônica (EPMA), em conjunto com ensaios de MEV/MLA, sendo realizadas na *Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology*.

6.1.4 Fluorescência de Raios-X

A composição química dos principais óxidos foi determinada por FRX em pastilhas fundidas, com determinação sistemática de Al_2O_3 , BaO , CaO , Fe_2O_3 , MgO , MnO_2 , Nb_2O_5 , P_2O_5 , PbO , SiO_2 , SrO , Ta_2O_5 , ThO_2 , TiO_2 e U_3O_8 , no laboratório da CMOC, empregando espectrômetro de raios X da marca PanAnalytical, modelo Axiox, série DY 0781. Os testes foram realizados nos produtos da flotação e a partir de seus resultados foram compostas as alimentações do processo.

6.1.5 ICP-OES

As amostras também foram submetidas à análise de espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES) por decomposição através de abertura por digestão multiácidos (HCl , HNO_3 , HClO_4 e HF), na SGS Brasil. A técnica produziu a leitura de 43 elementos ou óxidos.

6.1.6 Ensaios de Flotação

Os ensaios de flotação foram conduzidos em apenas uma etapa (*rougher*), sendo realizados no LaMPPMin. Todos os ensaios foram realizados em célula mecânica do tipo Denver, marca CDC, em cuba de 1,0 L, adotando os parâmetros operacionais descritos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Parâmetros operacionais da célula de flotação

Parâmetro Operacional	Valor
% Sólidos no condicionamento	55
% Sólidos na flotação	46
Velocidade do impelidor no condicionamento (RPM)	1.400
Velocidade do impelidor na flotação (RPM)	1.200
Vazão de ar (L/min)	4,0
Tempo de condicionamento do depressor (min)	5
Tempo de condicionamento do coletor (min)	5
Tempo de condicionando do modificador (min)	5
Tempo de flotação (s)	90

Os percentuais de sólidos no condicionamento e na flotação foram obtidos a partir de testes preliminares e se aproximam dos valores utilizados nos testes de laboratório da BVFR. O tempo de flotação foi estipulado em 90 segundos após testes exploratórios, onde foi verificado o exaurimento da espuma, para alguns sistemas de reagentes, após esse período.

Nos itens seguintes são apresentados os reagentes empregados nos ensaios de flotação, bem como a matriz de experimentos empregada.

6.1.6.1 Reagentes

Os reagentes empregados nos ensaios de flotação foram escolhidos a partir de ensaios exploratórios desenvolvidos na *Technische Universität Clausthal* e a partir do referencial teórico.

O ácido salicilhidroxâmico (SHA, $C_7H_7NO_3$ com 99% de pureza), pertence à classe dos hidroxamatos e foi comprado da Sigma-Aldrich e teve como referências os trabalhos de Galt (2017), Sime (2018), Tian *et al.*, (2018), Sime *et al.*, (2019) e Xiong *et al.*, (2020).

A Clariant forneceu os coletores EPE MIN 233/20, reagente comercial desenvolvido para flotação de terras raras e niobatos, que consiste em um preparo/mistura de surfactantes, ainda em fase de avaliação, cuja composição principal é tratada como confidencial pela fabricante. Além deste, a empresa também forneceu o Flotisor® 1682, um ácido fosfórico sem estrutura conhecida de acordo com Espiritu, Naseri e Waters (2018), e o Flotigam® 7500, uma alquileteramina empregada na flotação de silicatos no processamento de minério de ferro. A partir dos estudos de Rocha (2014) e Silva (2022), foi escolhido o óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*), um coletor verde experimental, da classe dos ácidos graxos, com potencial para flotação de carbonatos.

Como depressores, foram utilizados amido de milho Stargill™, cedido pela CMOC, silicato de sódio com relação SiO_2/Na_2O de 1:1 (módulo 1) puro comprado na Dinâmica e silicato de sódio com relação SiO_2/Na_2O de 2,16:1 (módulo 2,16) adquirido de um fornecedor de produtos para fabricação cerâmica.

O espumante utilizado nos experimentos foi o Flotanol-D25 cedido pela Clariant. O reagente é um éter alquil de poliglicol empregado na flotação de diversos tipos de minerais.

Como reguladores de pH foram usados o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH).

Para os testes foram preparadas soluções de ácido salicilhidroxâmico (SHA) a 1,0%. Devido sua solubilidade reduzida em água, a solução foi aquecida a 70 °C e agitada em placa aquecedora até completa solubilização. Também foram empregadas soluções de EPE MIN 233/20, Flotisor® D25, Flotigam® 7500, Flotisor® 1682, silicato de sódio (módulo 1) a 1,0% e silicato de sódio (módulo 2,16) a 5%.

O óleo da polpa de macaúba foi formulado a 5,0% utilizando o procedimento descrito por Silva (2021). O HCl e NaOH foram formulados à 1,0% e 10,0% respectivamente.

6.1.6.2 Planejamento de experimentos

Os primeiros ensaios com as amostras CMOC foram realizados de acordo com o planejamento de experimento fatorial completo 3^4 em triplicata apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Matriz experimental do planejamento das amostras CMOC

Coletor	Dosagens (g/t)	Espumante (g/t)	pH
SHA	100	0	8
EPE MIN 233/20	300	50	9
Óleo da polpa de macaúba	500	100	10

O objetivo desta primeira etapa foi determinar os níveis de recuperação dos coletores utilizados individualmente, usando amido de milho da Stargill® como depressor, com dosagem de 800 g/t, mesma dosagem empregada na CMOC. Após concluída a primeira etapa dos ensaios, foram testados outros reagentes e dosagens, como mostra a Tabela 6.3.

Tabela 6.3. Matriz de experimentos da amostra CMOC

Coletor	Dosagens (g/t)	Espumante Flotanol D25 (g/t)	Depressor	Dosagens (g/t)	pH
Flotisor® 1682	100	100	Amido	800	8
	300				9
	500				10
Flotigam® 7500	100	100	Amido	800	11
	300				8
	500				9
EPE MIN 233/20	500	100	Na ₂ SiO ₂ (módulo 1)	250	8
				500	9
				750	10
SHA	500	100	Na ₂ SiO ₂ (módulo 2,16)	250	8
				500	9
				750	10
					11

Com base nos resultados obtidos na primeira bateria de testes foram fixadas as dosagens para o espumante e mantidas as dosagens do amido de milho. Da mesma forma, no teste com o EPE MIN 233/20 e SHA, foram fixadas as dosagens do espumante e do coletor.

Nesta bateria de testes o ensaio com EPE MIN 233/20 foi realizado com o Na₂SiO₂ com módulo 1, enquanto os testes com o SHA empregaram o Na₂SiO₂ com módulo 2,16. Também foram testados o Flotisor® 1682 (ácido fosfórico) e o Flotigam® 7500 (amina), ambos utilizando o amido de milho como depressor.

6.2 AMOSTRAS MOSAIC

A Amostra MOSAIC é proveniente do Complexo Catalão I, situado no município de Ouvidor, na microrregião Sudeste de Goiás, com coordenadas do centro médio de 47°48' longitude oeste e 18°08' latitude sul (Sant'Agostino, 1996), como mostra a Figura 6.4.

Figura 6.4. Imagem de satélite da região do complexo Catalão I



Fonte: Google Earth Pro. Imagem de 19.12.2022.

O complexo fica a cerca de 20 km da cidade de Catalão/GO, tem a forma de domo com área aflorante circular de aproximadamente 30 km² (Oliveira; Brod; Cordeiro; Dantas et al., 2017), sendo composto por flogopitos, piroxenitos, dunitos, foscoritos e carbonatitos (Ribeiro, 2008).

Estas amostras de minério foram encaminhadas ao LaMPPMin pela Mosaic Fertilizantes em um saco com aproximadamente 20 kg, como mostra a Figura 6.5.

Figura 6.5. Exemplo de amostras encaminhadas pela Mosaic Fertilizantes para análise.



Fonte: Rodrigues et al. (2023).

O material foi coletado na planta de processamento, por equipe interna, após a deslamagem e antes da adição de reagentes químicos.

6.2.1 Secagem

A amostra MOSAIC foi seca em estufa de secagem e esterilização modelo SP-100/480-A, da SPLabor, sem circulação forçada de ar, a 90 °C por 24 horas.

6.2.2 Homogeneização e quarteamento

A amostra foi homogeneizada e quarteada pelo método de pilha cônica e após atingir uma massa de aproximadamente 10 kg, passou a ser quarteada em quarteador Jones para geração de alíquotas com aproximadamente 450 g.

6.2.3 ICP-OES

As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES) por decomposição através de abertura por digestão multiácidos (HCl, HNO₃, HClO₄ e HF), na SGS Brasil. A técnica produziu a leitura de 43 elementos ou óxidos.

6.2.4 Ensaios de Flotação

Os ensaios de flotação utilizaram os mesmos padrões operacionais para os ensaios com as amostras CMOC.

6.2.4.1 Reagentes

Para os ensaios com a amostra MOSAIC foram utilizados os seguintes reagentes: ácido salicilhidroxâmico (SHA, $C_7H_7NO_3$ com 99% de pureza), pertence à classe dos hidroxamatos e foi comprado da Sigma-Aldrich, como coletor; silicato de sódio com relação SiO_2/Na_2O de 2,16:1 (módulo 2,16) adquirido de um fornecedor de produtos para fabricação cerâmica, como depressor; Flotanol-D25 cedido pela Clariant, como espumante; e como reguladores de pH foram usados o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH).

Para os testes foram preparadas soluções de ácido salicilhidroxâmico (SHA) a 1,0%. Devido sua solubilidade reduzida em água, a solução foi aquecida a 70 °C e agitada em placa aquecedora até completa solubilização. O silicato de sódio (módulo 2,16) foi formulado a 5%, enquanto o HCl e NaOH foram formulados à 1,0% e 10,0% respectivamente.

6.2.4.2 Planejamento de experimentos

Para as Amostras MOSAIC foi testado apenas o sistema empregando o SHA como coletor e silicato de sódio (módulo 2,16) como depressor, como apresentada na Tabela Figura 6.4.

Tabela 6.4. Matriz de experimentos da amostra MOSAIC.

Coletor	Dosagens (g/t)	Espumante Flotanol D25 (g/t)	Depressor	Dosagens (g/t)	pH
SHA	500	100	Na_2SiO_2 (2,16)	0 750 5000 10000	9

O pH para estes ensaios foi mantido em 9 em função dos resultados já obtidos previamente.

6.3 AMOSTRAS IPORÁ

Este minério é proveniente da região de Iporá/GO e foi coletada via sondagem de trado e encaminhada ao LaMPPMin em sacos plásticos identificados, como pode ser visto na Figura 6.6.

Figura 6.6. Exemplo de amostras provenientes da região de Iporá.



Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021).

As amostras provenientes de diferentes profundidades foram homogeneizadas para composição da amostra final.

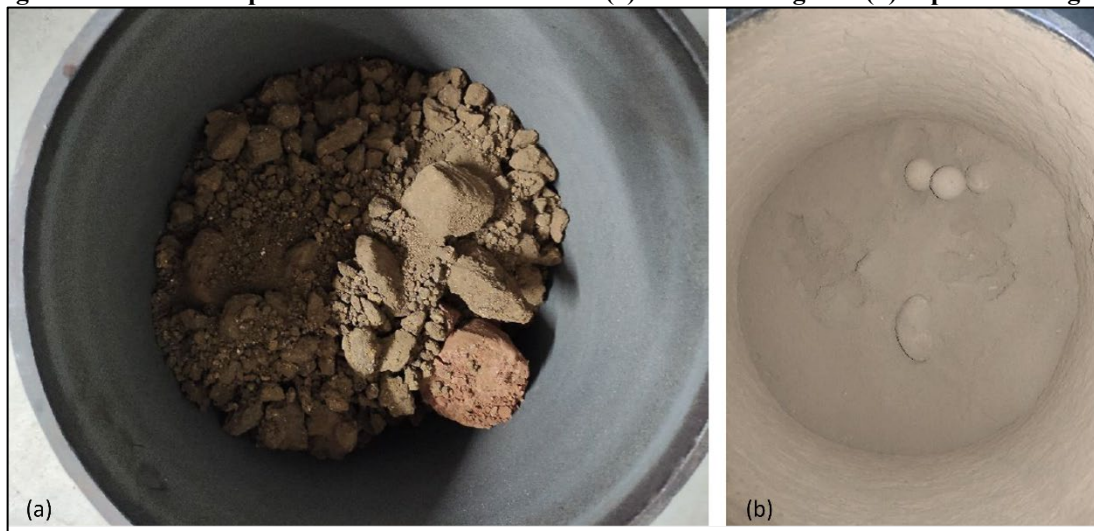
6.3.1 Secagem

As amostras foram acondicionadas em bandejas de alumínio, identificadas e encaminhadas para secagem em estufa de secagem e esterilização modelo SP-100/480-A, da SPLabor, sem circulação forçada de ar, a 90 °C por 24 horas.

6.3.2 Adequação granulométrica

Após a secagem, as amostras apresentaram torrões de difícil desagregação manual sem, contudo, apresentar partículas que exigissem uma etapa de britagem. O material foi então encaminhado para moagem em moinhos de bolas, como é possível ver na Figura 6.7.

Figura 6.7. Amostras Iporá secas em moinho de bolas (a) antes da moagem e (b) depois da moagem.



Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021).

O material foi moído por cinco minutos, objetivando apenas a sua desaglomeração.

6.3.3 Homogeneização e Quarteamento

Após a desaglomeração, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas pelo método de pilha longitudinal, cônica e, após atingir uma massa de aproximadamente 14,5 kg, passaram a ser quarteadas em quarteador Jones, onde foram geradas alíquotas para os ensaios subsequentes.

6.3.4 Análise granulométrica

A amostra Iporá teve sua distribuição granulométrica determinada por peneiramento à úmido, com peneiras com as seguintes aberturas: 20# (850 μm), 32# (500 μm), 48# (300 μm), 100# (150 μm), 150# (106 μm), 200# (75 μm), 270# (53 μm), #325 (45 μm), 400# (38 μm) e 500# (25 μm).

As amostras foram previamente empolpadas e condicionadas em agitador mecânico com silicato de sódio para desagregação das partículas. Os ensaios foram realizados no LaMPPMin.

6.3.5 Fluorescência de Raios-X

Os ensaios de FRX para determinação dos principais óxidos foram realizadas na SGS Brasil pelo método XRF76C em pastilhas fundidas em borato/XRF para determinação dos óxidos: Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e perda ao fogo (LOI). A alimentação do processo foi calculada a partir dos resultados dos produtos da flotação.

6.3.6 ICP-OES

As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES) por decomposição através de abertura por digestão multiácidos (HCl, HNO₃, HClO₄ e HF), na SGS Brasil. A técnica produziu a leitura de 43 elementos ou óxidos.

6.3.7 Difração de Raios-X

As amostras foram submetidas ensaios de DRX pelo método do pó, em equipamento Bruker D8 Discover no Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) na UFG. Para esta análise, também foi realizada uma separação magnética na fração +100# (150 µm), com imã de mão de terras raras, gerando uma alíquota magnética e uma não magnética para análise.

6.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG (LabMic-UFG), modelo JSM – 6610, marca Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. Esta análise também foi realizada nas frações magnéticas e não magnéticas +100# (150 µm).

6.3.9 Ensaios de flotação

6.3.9.1 Reagentes

Para estas amostras foram utilizados como coletores ao ácido salicilhidroxâmico (SHA) da Sigma-Aldrich; EPE MIN 233/20 da Clariant; o óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*); o Lioflot® 567, uma composição sinérgica de ácidos graxos de origem vegetal, empregado na flotação direta de nióbio e minérios fosfáticos, fornecido pela Miracema-Nuodex. O Lioflot foi formulado a 5% de acordo com a metodologia descrita por Sousa (2019).

Como depressor, foi utilizado amido de milho Stargill™, cedido pela CMOC.

O espumante utilizado nos experimentos foi o Flotanol-D25 cedido pela Clariant. O reagente é um éter alquil de poliglicol empregado na flotação de diversos tipos de minerais.

Como reguladores de pH foram usados o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH).

Para os testes foram preparadas soluções de ácido salicilhidroxâmico (SHA) a 1,0%; soluções de EPE MIN 233/20, Flotanol® D25 formulado a 1,0%.

O óleo da polpa de macaúba foi formulado a 5,0% utilizando o procedimento descrito por Silva (2021). O HCl e NaOH foram formulados à 1,0% e 10,0% respectivamente.

6.3.9.2 Planejamento de experimentos

Para a Amostra Iporá os testes foram realizados empregando-se diferentes coletores. Em todos os casos foram empregados o amido de milho como depressor, na dosagem de 800 g/t e o Flotanol-D25 como espumante, na dosagem de 100 g/t. As demais condições empregadas estão apresentadas na Tabela 6.5.

Tabela 6.5. Matriz de experimentos da Amostra Iporá.

Coletor	Dosagens (g/t)	Coletor 2	Dosagens (g/t)	pH
SHA	100	-	-	6
	300			7
	500			8
EPE MIN 233/20	100	-	-	4,5
	300			
	500			
Óleo da polpa de macaúba	100	-	-	7
	300			8
	500			
Óleo da polpa de macaúba	100	SHA	100	7
	300		300	8
	500		500	
Lioflot® 567	600	-	-	5,5
	800			
	1000			

Os pHs escolhidos para os testes conduzidos na Amostra Iporá diferem daqueles realizados com as amostras CMOC e MOSAIC. O EPE MIN 233/20 e o Lioflot® 567, também empregado na flotação de niobatos, são operacionalmente empregados em faixas de pH mais ácidas.

CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

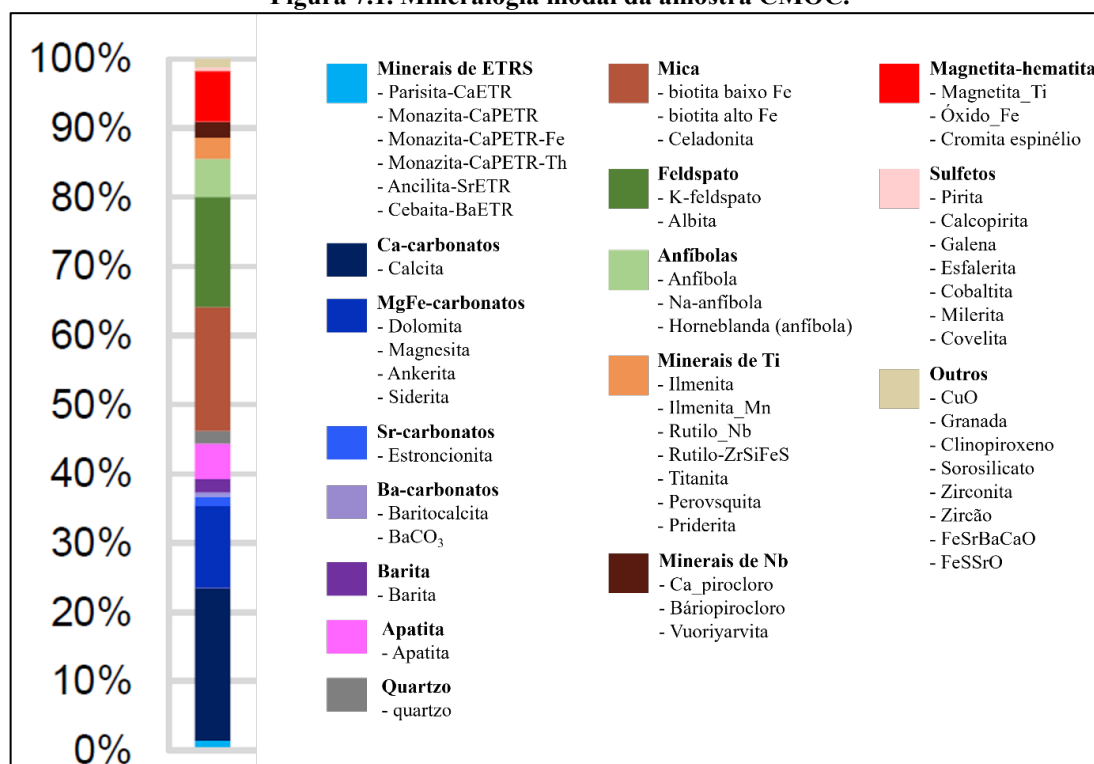
Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de caracterização e de flotação das diferentes amostras. Os resultados foram agrupados de acordo com a amostra estudada.

7.1 AMOSTRA CMOC

7.1.1 Mineralogia modal

Antoniassi e Pereira (2020) caracterizaram esta amostra e os produtos flotados e afundados das etapas *rougher* e *cleaner* do circuito de flotação de carbonatos da planta BVFR. Ao caracterizarem a alimentação da flotação *rougher* (Amostra CMOC), confirmaram a existência de 16 grupos minerais, dentro dos quais se agrupam 53 minerais ou variações, como pode ser visto na Figura 7.1.

Figura 7.1. Mineralogia modal da amostra CMOC.



Fonte: Adaptada de Antoniassi e Pereira (2020).

As frações predominantes na amostra são carbonatos e silicatos, respondendo juntos por cerca de 80% dos minerais presentes. Na BVFR a flotação direta do nióbio é precedida por uma etapa de flotação direta de carbonatos e de silicatos, que por vezes são alternadas.

Os minerais de ETR estão presentes na forma de cebaita (BaETR(CO)F), ancilita (SrETR(CO)(OH)) e parisita (CaETR(CO)F), pertencentes ao grupo dos carbonatos, e a

monazita (ETR(PO)), pertencente ao grupo dos fosfatos e, de acordo com essa análise, encontram-se presentes na amostra em proporções da ordem de 1,4%.

7.1.2 Fluorescência de Raios-X

Os principais óxidos identificados nas análises de FRX realizados pela CMOC estão apresentados na Tabela 7.1 e representam a análise de 56 alimentações, compostas a partir das análises dos flotados e afundados da flotação.

Tabela 7.1. Composição média da amostra CMOC obtida por FRX (em %).

Óxidos	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
SiO ₂	21,10	0,571	2,7%
CaO	20,08	0,748	3,7%
Fe ₂ O ₃	14,69	0,359	2,4%
MgO	6,33	0,121	1,9%
Al ₂ O ₃	3,88	0,177	4,5%
BaO	2,32	0,159	6,8%
P ₂ O ₅	1,95	0,077	4,0%
TiO ₂	1,87	0,065	3,5%
SrO	1,36	0,080	5,9%
Nb ₂ O ₅	1,24	0,093	7,5%
MnO ₂	0,27	0,004	1,5%
ThO ₂	0,06	0,004	7,9%
U ₃ O ₈	0,02	0,003	13,5%

Na tabela, organizada de acordo com o teor médio dos óxidos em ordem decrescente, pode-se observar que, de forma geral, os óxidos apresentaram baixa variabilidade, indicando uma boa homogeneidade do minério.

7.1.3 ICP-OES

As composições médias dos elementos identificados por ICP-OES encontram-se relacionados na Tabela 7.2.

Os coeficientes de variação para os óxidos analisados por ICP-OES se mostraram maiores do que os obtidos nas análises por FRX. Das amostras analisadas 73,2% apresentaram coeficientes de variação menores do que 10%. Os óxidos HfO₂, WO₃, CuO, BaO e NiO foram os que apresentaram os maiores coeficientes de variação, variando de 20,28% (NiO) a 55,51% (HfO₂).

Tabela 7.2. Composição média da amostra CMOC obtida por ICP-OES.

Óxidos	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
SiO ₂ (%)	22,68	2,544	11,21
CaO (%)	20,05	1,461	7,29
Fe ₂ O ₃ (%)	14,57	0,993	6,81
MgO (%)	6,35	0,241	3,79
K ₂ O (%)	4,18	0,267	6,37
Al ₂ O ₃ (%)	4,01	0,274	6,83
BaO (%)	2,11	0,542	25,62
P ₂ O ₅ (%)	1,87	0,125	6,7
TiO ₂ (%)	1,79	0,122	6,82
SrO (%)	1,35	0,080	5,91
Nb ₂ O ₅ (%)	1,13	0,076	6,72
Na ₂ O (%)	0,61	0,034	5,49
MnO (%)	0,22	0,007	3,27
Ce ₂ O ₃ (ppm)	2778,50	209,300	7,53
La ₂ O ₃ (ppm)	1490,30	138,300	9,28
Nd ₂ O ₃ (ppm)	931,23	67,220	7,22
V ₂ O ₅ (ppm)	628,34	58,810	9,36
ThO ₂ (ppm)	581,76	34,990	6,01
ZrO ₂ (ppm)	438,23	59,280	13,53
CuO (ppm)	326,80	93,430	28,59
Pr ₂ O ₃ (ppm)	279,97	16,840	6,01
Rb ₂ O (ppm)	145,90	10,400	7,13
ZnO (ppm)	133,47	10,330	7,74
Y ₂ O ₃ (ppm)	106,69	6,910	6,47
Sm ₂ O ₃ (ppm)	106,59	5,460	5,13
Gd ₂ O ₃ (ppm)	64,47	4,033	6,26
NiO (ppm)	50,04	10,149	20,28
CoO (ppm)	45,49	4,517	9,93
Dy ₂ O ₃ (ppm)	29,13	1,755	6,02
EuO ₃ (ppm)	27,34	1,786	6,53
UO ₂ (ppm)	18,05	3,568	19,77
SnO ₂ (ppm)	9,66	1,465	15,16
Er ₂ O ₃ (ppm)	7,98	0,540	6,76
Tb ₂ O ₃ (ppm)	7,10	0,614	8,64
WO ₃ (ppm)	7,01	2,557	36,49
HfO ₂ (ppm)	5,73	3,179	55,51
Yb ₂ O ₃ (ppm)	4,34	0,301	6,95
Ho ₂ O ₃ (ppm)	4,11	0,250	6,08
Cs ₂ O (ppm)	1,32	0,196	14,82
Tm ₂ O ₃ (ppm)	0,87	0,056	6,52
Lu ₂ O ₃ (ppm)	0,56	0,042	7,51

O somatório dos óxidos de terras raras, separados por grupos, encontra-se representado na Tabela 7.3.

Tabela 7.3. Somatória dos óxidos de terras raras na amostra CMOC.

Σ OTRLs	Σ OTRPs	Σ OTRPs + Y	Σ OTRLs + Y	Σ OTR (%)
5.586,59 ppm	145,89 ppm	252,58 ppm	5.839,17 ppm	0,58%

Os dados obtidos confirmam a predominância dos elementos de terras raras leves e fornecem um teor médio de 0,58% de OTR contidos.

7.1.4 Ensaios de flotação

Abaka-Wood *et al.* (2018), flotando um minério composto essencialmente por bastnaesita associada a outros minerais portadores de ETR, entre eles a monazita, com teor médio de 1,07%, utilizou um ácido hidroxâmico como coletor em dosagem de 3.000 g/t. Como depressores foram usados amido de milho e silicato de sódio, em associação, na dosagem de 1.500 g/t cada e pH 9. O circuito de flotação consistia em uma etapa *rougher*, uma etapa *scavenger* e uma etapa *cleaner*. Para este sistema, foi obtido um concentrado final de ETR com teor de 1,99% e recuperações mássicas e metalúrgicas de 33% e 60% respectivamente, e enriquecimento global de 1,85 vezes. Considerando apenas a etapa *rougher*, as recuperações mássica e metalúrgica foram de 39% e 49% respectivamente, para um teor de 1,55% e enriquecimento de 1,4 vezes.

No mesmo trabalho Abaka-Wood *et al.* (2018) utilizaram oleato de sódio na dosagem de 3.000 g/t e a mesma mistura de depressores (amido de milho e silicato de sódio) na dosagem de 1.500 g/t em pH 9, em um circuito composto por uma etapa *rougher*, *scavenger* e *cleaner*. Para este sistema foram obtidas recuperações mássica e metalúrgica globais de 39%, 63% e teor de 2,25%, com enriquecimento global de 2,2 vezes. Apenas na etapa *rougher* as recuperações mássica e metalúrgica foram de 39% e 49% respectivamente, para um teor de 1,55% e enriquecimento de 1,44 vezes.

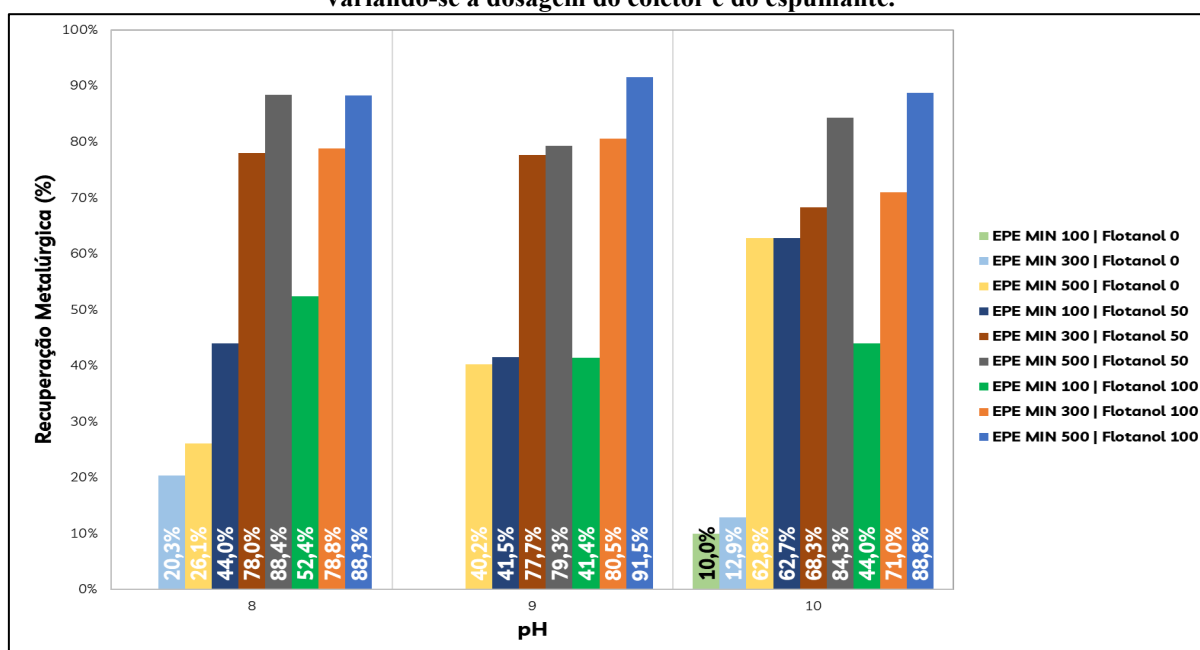
Dessa forma, considerando que todos os testes de flotação da presente pesquisa foram realizados apenas em uma etapa *rougher* e que os minérios estudados possuem um teor inferior ao do minério utilizado por Abaka-Wood *et al.* (2018), chegar a valores de teores e recuperações próximos aos obtidos pelos autores poderá ser considerado satisfatório.

Os ensaios realizados na primeira bateria de testes, os quais englobaram a flotação utilizando-se os reagentes EPE MIN 233/20, óleo da polpa de macaúba e ácido salicilhidroxâmico (SHA), foram realizados sem a adição de espumantes, a fim de avaliar a

capacidade que possuíam de produzir espumas estáveis, especialmente o EPE MIN 233/20, cuja composição é desconhecida.

O EPE MIN 233/20, na menor dosagem estudada (100 g/t), apresentou poder de espumação a partir do pH 10. Nos pHs 8 e 9 as bolhas não apresentaram estabilidade, colapsando assim que atingiam a superfície, não produzindo recuperações, bem como na dosagem de 300 g/t sem adição do espumante. Em pH 10 foi produzida uma pequena recuperação mássica e metalúrgica da ordem de 10%. As recuperações para o sistema EPE MIN 233/20 podem ser vistas na Figura 7.2.

Figura 7.2. Recuperações metalúrgicas dos OTR para o sistema EPE MIN 233/20 em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.

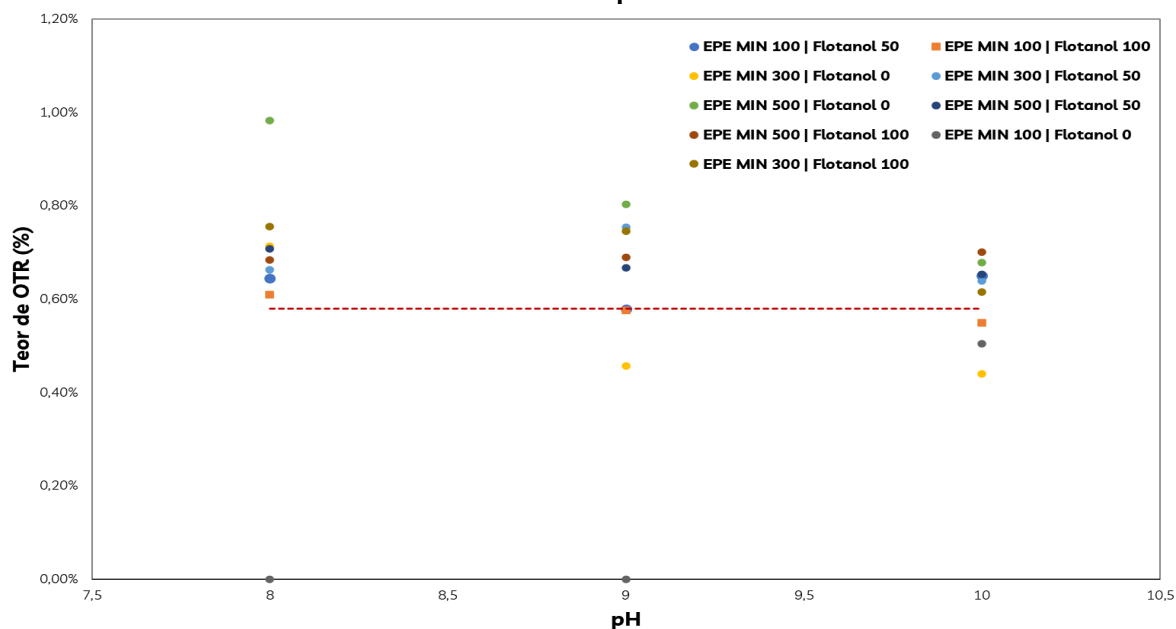


Observa-se que, sem adição de espumante, as melhores recuperações com o EPE MIN 233/20 foram obtidas na dosagem de 500 g/t, com valores de 26,1%; 40,2% e 62,8%, respectivamente, nos pHs 8, 9 e 10. A adição do espumante na dosagem de 50 g/t produz um aumento significativo nas recuperações. Neste caso, a menor dosagem de coletor, já supera os 40% de recuperação, e o melhor resultado é obtido para o pH 8 com 500 g/t do coletor, para um total de 88,4% de ETR recuperadas.

Nas dosagens de 300 g/t e 500 g/t de coletor e 50 g/t de espumante, observa-se uma variação das recuperações tendendo para sua diminuição com o aumento do pH. Essa mesma tendência é observada para a dosagem de 100 g/t de coletor e 100 g/t de espumante. As demais dosagens sofrem um ligeiro aumento no valor final, mas experienciam a mesma tendência de queda com o aumento do pH. Para este sistema, a melhor recuperação acontece para a dosagem

de 500 g/t de coletor e 100 g/t de espumante, com recuperação de 91,5%. Em relação aos teores obtidos para os OTR, é possível observar o comportamento desta variável na Figura 7.3.

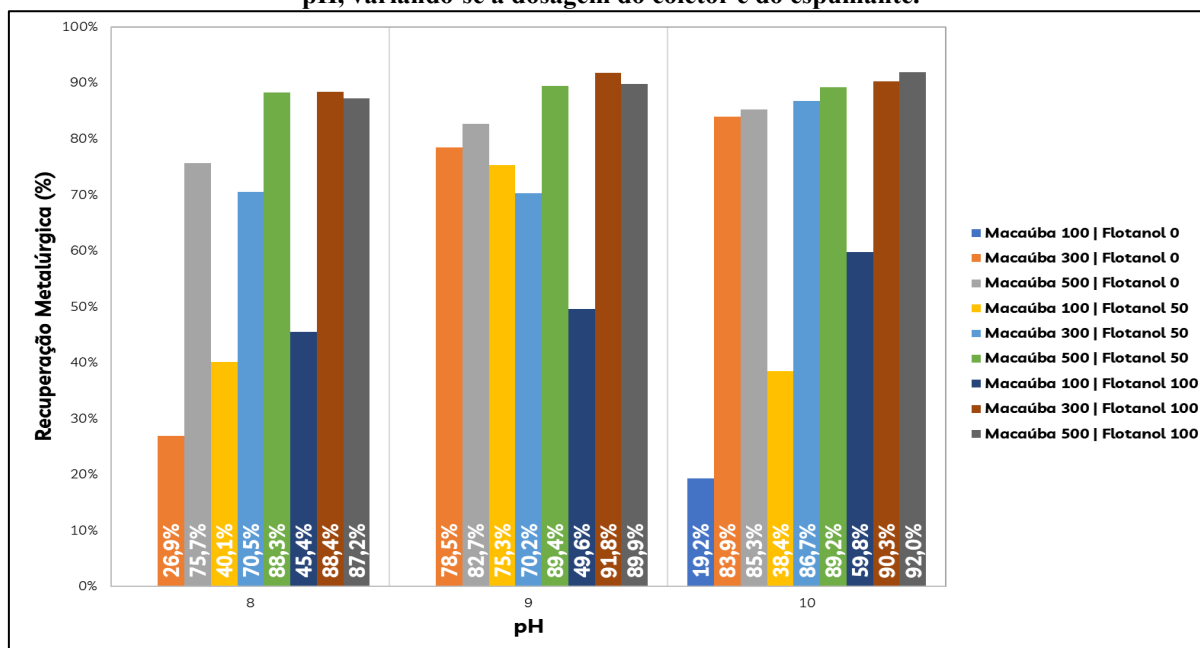
Figura 7.3. Teores de OTR para o sistema EPE MIN 233/20 em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.



Na maioria dos ensaios houve um aumento do teor em relação ao concentrado, embora eles tenham sido pouco significativos. O melhor resultado foi observado para o sistema EPE MIN 233/20 500 g/t sem espumante em pH 8, cujo teor foi de 0,98%, com enriquecimento de 1,69 vezes.

O óleo da polpa de macaúba apresentou um comportamento semelhante ao EPE MIN 233/20, especialmente no que se refere à ausência de formação de espuma. Essa característica foi observada na dosagem de 100 g/t de óleo de polpa de macaúba e em pH 8 e 9. Em pH 10, o óleo da polpa de macaúba não só produziu uma espuma estável, mas também promoveu uma recuperação metalúrgica de 19,2%. Esses resultados podem ser visualizados na Figura 7.4.

Figura 7.4. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema óleo da polpa de macaúba em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.



Com o óleo da polpa de macaúba foi possível observar, a partir da dosagem de 300 g/t, um aumento da recuperação metalúrgica, mesmo sem a adição do espumante. Notavelmente, essa recuperação se intensifica à medida que o pH da polpa aumenta, atingindo um máximo de 83,9% em pH 10. Com 500 g/t do coletor, ainda sem adição de espumante, as recuperações metalúrgicas partem de 75,7%, em pH 8, e alcançam o máximo de 85,3%, em pH 10, um aumento pouco significativo quando se compara com os valores obtidos em pH 9, que produziu 82,7% de recuperação metalúrgica.

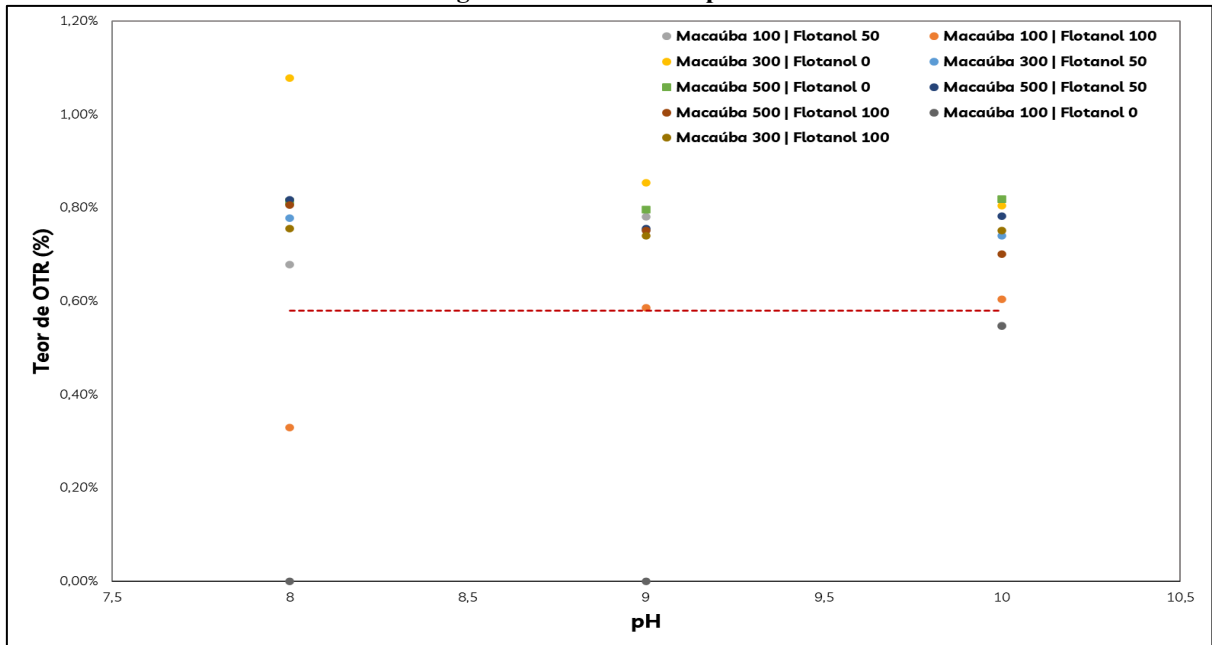
Quando o espumante é adicionado ao sistema, nota-se um aumento significativo nas recuperações metalúrgicas de ETR, alcançando valores de 38,4% para a dosagem de 100 g/t de óleo de polpa de macaúba e 50 g/t de espumante. Neste cenário, a recuperação metalúrgica segue um padrão parabólico, atingindo o seu pico em pH 9, com uma taxa de recuperação de 73,5%.

Nas dosagens de 300 g/t de óleo de macaúba e 50 g/t de espumante, as recuperações metalúrgicas mantiveram-se estáveis em pH 8 e 9, com recuperações próximas dos 70%, com aumento para 86% em pH 10. Com a mesma dosagem de espumante, mas com 500 g/t de coletor, as recuperações mantiveram-se estáveis na faixa dos 90%.

Para dosagem de espumante de 100 g/t, obteve-se ganho significativo para a dosagem de 100 g/t de óleo de polpa de macaúba, com as recuperações metalúrgicas aumentando progressivamente de 45,4% em pH 8 para 59,8% em pH 10. As demais dosagens de coletor

oscilam na faixa dos 90% de recuperação, sem distinção. Os teores obtidos em função da variação de pH e das configurações do sistema estão apresentados na Figura 7.5.

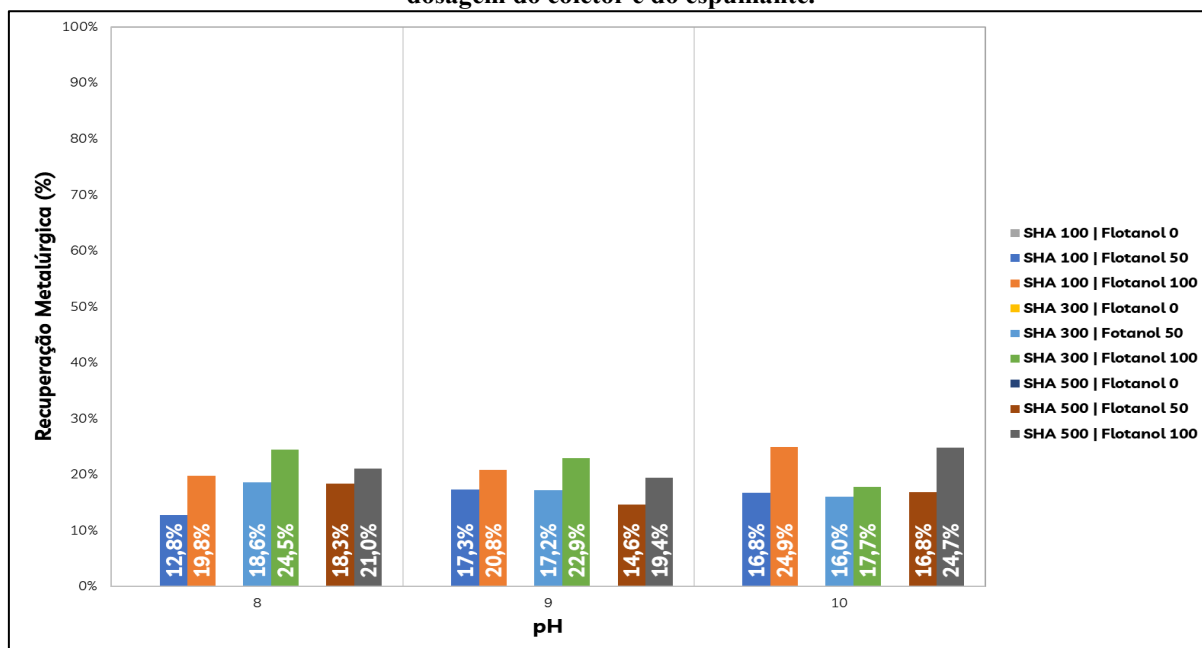
Figura 7.5. Teores de OTR para o sistema óleo da polpa macaúba em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.



Os resultados obtidos nos ensaios empregando-se o óleo da polpa de macaúba como coletor produziram recuperações e teores relativamente mais altos do que os obtidos com o EPE MIN 233/20. O melhor resultado obtido para esse reagente foi a dosagem de 300 g/t, sem espumante e em pH 8, com teor de 1,08%, enriquecimento de 2,12, recuperação mássica de 12,6% mas com recuperação metalúrgica de apenas 26,9%.

O último reagente testado neste planejamento inicial foi o SHA. Dos três reagentes, este foi o que apresentou menores recuperações metalúrgicas, como é possível observar na Figura 7.6.

Figura 7.6. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema SHA em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.



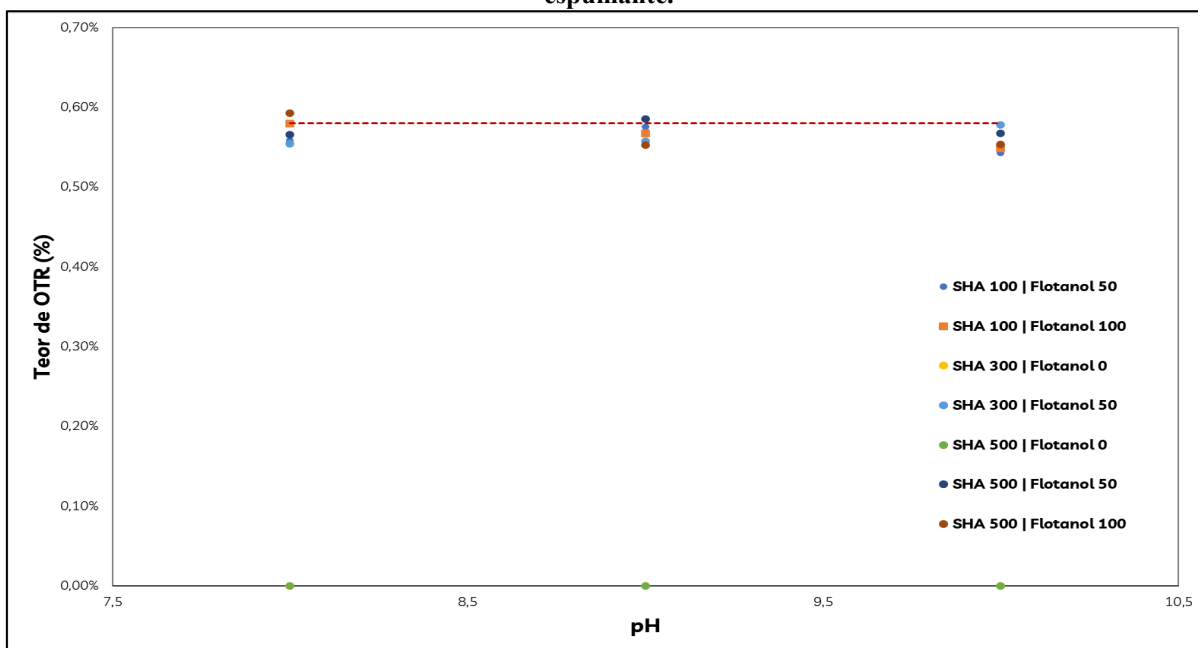
Com o SHA, não foi possível realizar a flotação sem a adição de espumante e, mesmo quando o sistema foi condicionado com a dosagem de 100 g/t, as recuperações foram significativamente mais baixas do que as obtidas com o EPE MIN 233/20 e o Óleo da polpa de macaúba, não chegando a 25%.

De forma geral, quando se considera as mesmas dosagens de coletor e espumante, variando-se apenas o pH, as recuperações variaram muito pouco. As recuperações mássicas também se mostraram muito baixas, variando na mesma proporção e em valores praticamente idênticos aos obtidos nas recuperações metalúrgicas.

Na Figura 7.7 é possível observar o comportamento dos teores em relação à variação de pH dentro de cada grupo analisado.

O maior teor obtido foi de 0,63% utilizando-se SHA como coletor na dosagem de 300 g/t e Flotanol 100 g/t como espumante, levando a uma recuperação metalúrgica de 24,5% e enriquecimento de 1,13. O maior enriquecimento obtido foi de 1,21 para essas condições.

Figura 7.7. Teores de OTR para o sistema SHA em função do pH, variando-se a dosagem do coletor e do espumante.



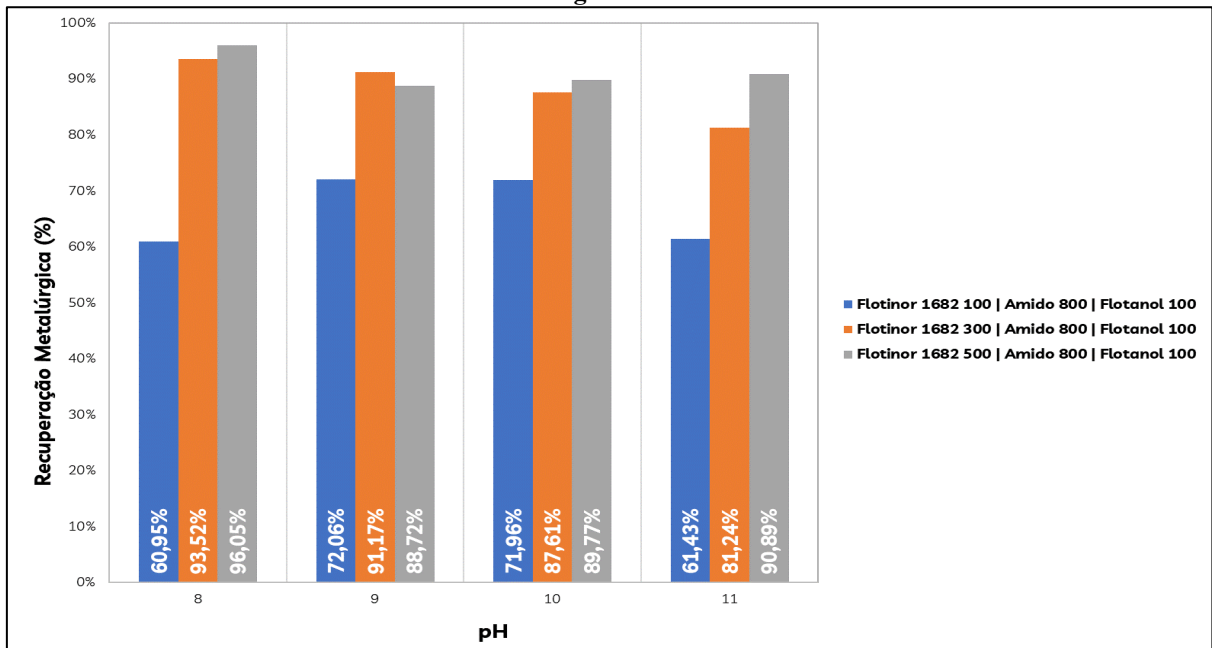
Considerando que os minerais portadores de ETR na Amostra CMOC são majoritariamente carbonatos de terras raras, quando se observa as recuperações para outros elementos, verifica-se que o EPE MIN 233/20 e a Macaúba produziram excelentes recuperações metalúrgicas para o BaO (superiores a 90% em todos os ensaios com os dois reagentes) e CaO e P₂O₅ com enriquecimentos significativos.

Já o coletor SHA apresentou, na maioria dos testes, enriquecimentos muito baixos (inferiores a 1,0) para os carbonatos. Para Galt (2017) quando as ETR complexam com carbonatos, isso pode implicar no aumento do raio iônico, o que favoreceria a adsorção do SHA em carbonatos de terras raras pesadas, mas não nas leves. Embora o autor afirme que os carbonatos de ETRL não seriam afetados, as baixas recuperações metalúrgicas dos ETR e dos carbonatos em geral, sugerem o contrário.

Após a primeira bateria de ensaios, procedeu-se o teste com os demais reagentes. Uma vez observado que a dosagem de 100 g/t de Flotanol-D25 produzia espumas mais consistentes, este parâmetro foi fixado e os ensaios passaram a variar o tipo de reagente, dosagem e o pH.

A Figura 7.8 apresenta a recuperação metalúrgica de OTR para o sistema Flotisor® 1682, da Clariant, utilizando-se amido de milho como depressor na dosagem de 800 g/t, em uma faixa de pH de 8 a 11.

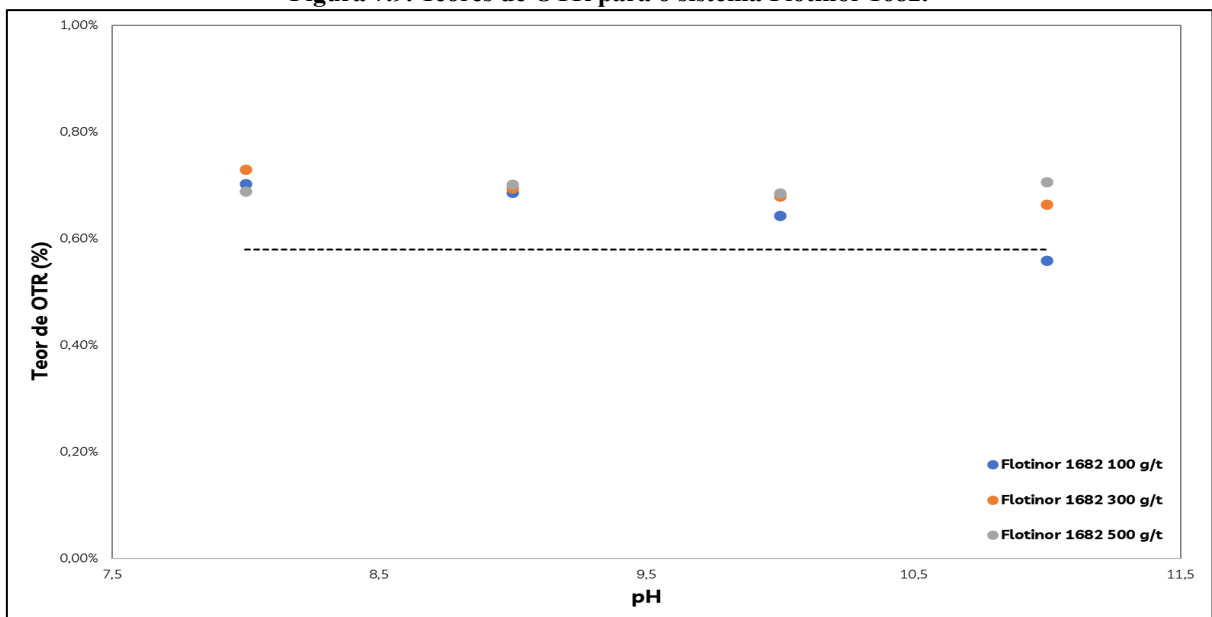
Figura 7.8. Recuperações metalúrgicas de ETR para o sistema Flotador 1682 em função do pH, variando-se a dosagem do coletor.



As maiores recuperações obtidas para esse sistema se deram em pH 8, com exceção do teste realizado com a dosagem de 100 g/t de Flotador, cujo resultado se equipara ao resultado obtido em pH 11, cujas recuperações ficam próximas de 61,0%.

Embora tenha ocorrido variações na recuperação em função do pH, esta não foi muito significativa, mas com tendência de queda para dosagem de 300 g/t de coletor, estabilizando na dosagem de 500 g/t. Em relação aos teores obtidos, os mesmos podem ser observados na Figura 7.9.

Figura 7.9. Teores de OTR para o sistema Flotador 1682.



Com exceção dos testes realizados em pH 11, com dosagem de 100 g/t do coletor, todos os demais ensaios apresentaram algum nível de enriquecimento, embora nenhum deles tenha chegado a 1,5 vezes. O maior teor obtido foi de 0,72% em pH 8, com recuperação mássica e metalúrgica de 75,6% e 93,5%, respectivamente. O maior enriquecimento foi obtido em pH 11, com recuperação mássica de 69%, recuperação metalúrgica de 90,9% e teor no concentrado de 0,70%.

O Flotisor® 1682 produziu enriquecimentos muito consistentes em todos os ensaios, com uma média de $1,22 \pm 0,07$ vezes e coeficiente de variação de 5,91%.

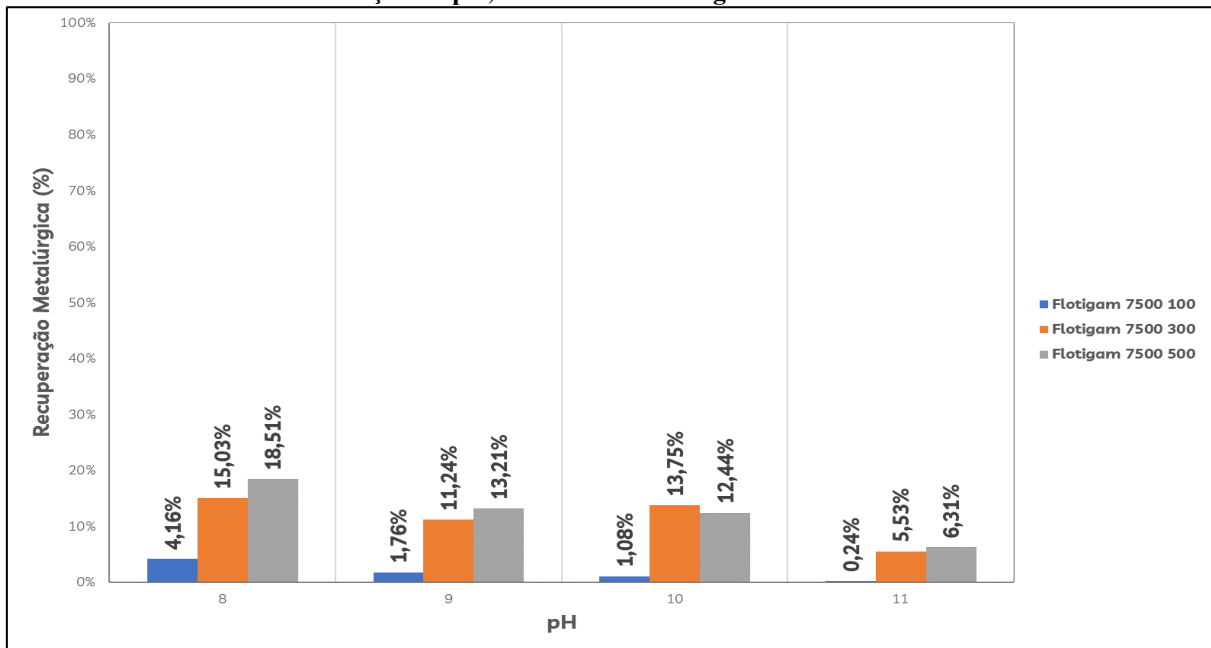
Além dos ETR, os óxidos de Ba, Ca e P apresentaram aumento em seus teores no concentrado. Estes óxidos estão associados aos ETR. Espiritu, Naseri e Waters (2018), que usaram Flotisor® 1682 na flotação de dolomita, monazita e bastnaesita, explicam que o reagente afetou o potencial zeta dos três minerais estudados, tanto quando carregados positivamente quanto negativamente, indicando que a adsorção pode se dar tanto por forças eletrostáticas quanto por ligações químicas.

Essa reação acontece em uma sequência que envolve: (a) a aproximação da molécula do reagente com o metal na superfície, (b) a formação de uma ligação covalente com o cátion metálico, (c) a formação de um complexo bidentado e, possivelmente, (d) a formação de um complexo binuclear.

Para os três sistemas estudados por Espiritu *et al.* (2018), as recuperações caíram com o aumento de pH em função da redução dos cátions metálicos (Mg^{2+} e Ce^{3+}) em solução. Porém, nos resultados obtidos para a presente pesquisa, para baixas dosagens os níveis se mantiveram praticamente inalterados em todos os pHs testados para as dosagens de 300 g/t e 500 g/t, o que pode indicar a presença de cátions metálicos em solução. A dosagem dos ETR está associada também aos teores do BaO, CaO e P_2O_5 .

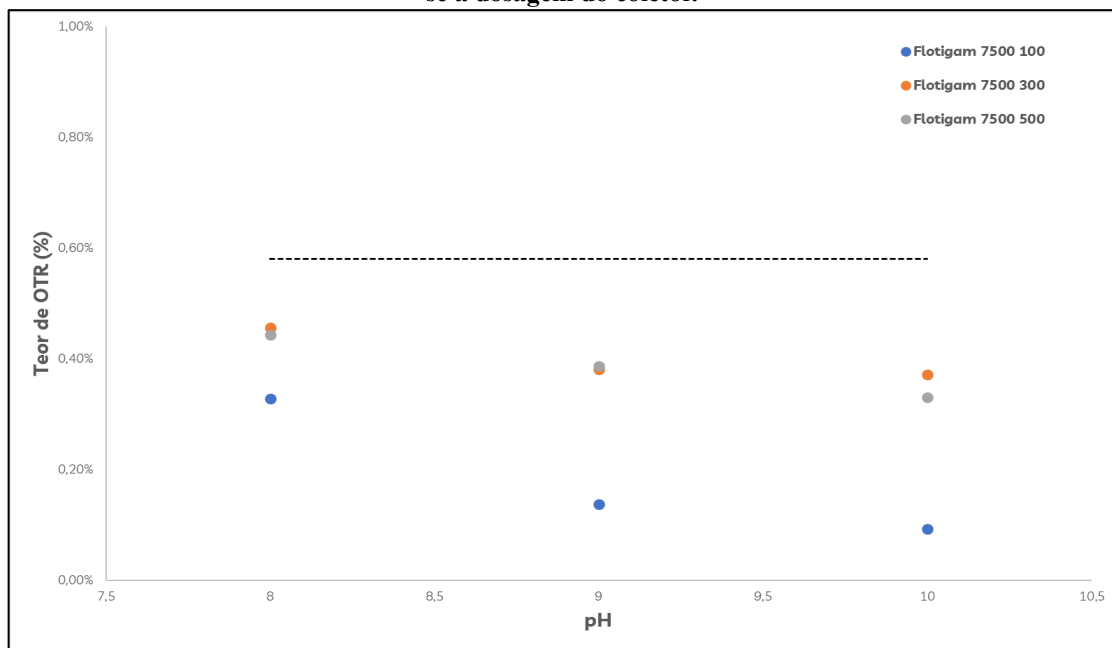
O Flotigam® 7500 é uma amina e reagentes deste grupo têm sido amplamente utilizados na flotação catiônica reversa de minérios de ferro tendo sido testado com o objetivo de recuperar possíveis silicatos de terras raras presentes na amostra. A Figura 7.10 apresenta os resultados obtidos para as recuperações metalúrgicas em função do pH e dosagem do coletor.

Figura 7.10. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema Flotigam® 7500 e amido de milho em função do pH, variando-se a dosagem do coletor.



O Flotigam® 7500 promoveu uma baixa recuperação mássica e metalúrgica para os elementos de terras raras, com recuperações metalúrgicas máximas obtidas em pH 8 com dosagem de 500 g/t. Com relação aos teores dos ensaios, a Figura 7.11 apresenta estes resultados.

Figura 7.11. Teores de OTR para o sistema Flotigam® 7500 e amido de milho em função do pH, variando-se a dosagem do coletor.

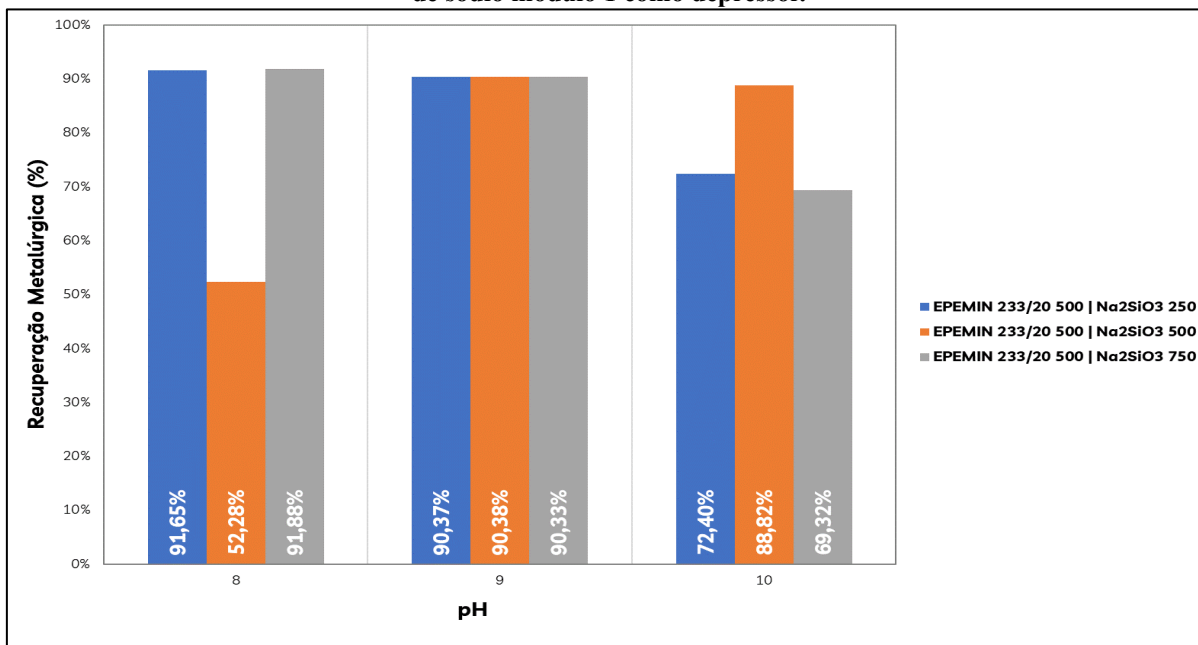


A utilização do Flotigam® 7500 não produziu enriquecimentos dos ETR e em todas as condições testadas, os teores ficaram abaixo da média de 0,58%.

Utilizando o Flotigam® 7500, apenas o Al_2O_3 e SiO_2 experimentaram aumentos de teores no flotado, com enriquecimentos maiores do que 1,5 vezes em todos os testes. Depois de verificar o comportamento do EPE MIN 233/20 com amido de milho como depressor, foi testado o seu comportamento com o silicato de sódio (módulo 1) como depressor, mantendo-se constante a dosagem do coletor em 500 g/t e de espumante em 100 g/t.

Quando se compara os resultados obtidos nesses ensaios com aqueles usando amido de milho como depressor, percebe-se que os níveis de recuperação permaneceram muito próximos, como pode ser visto na Figura 7.12.

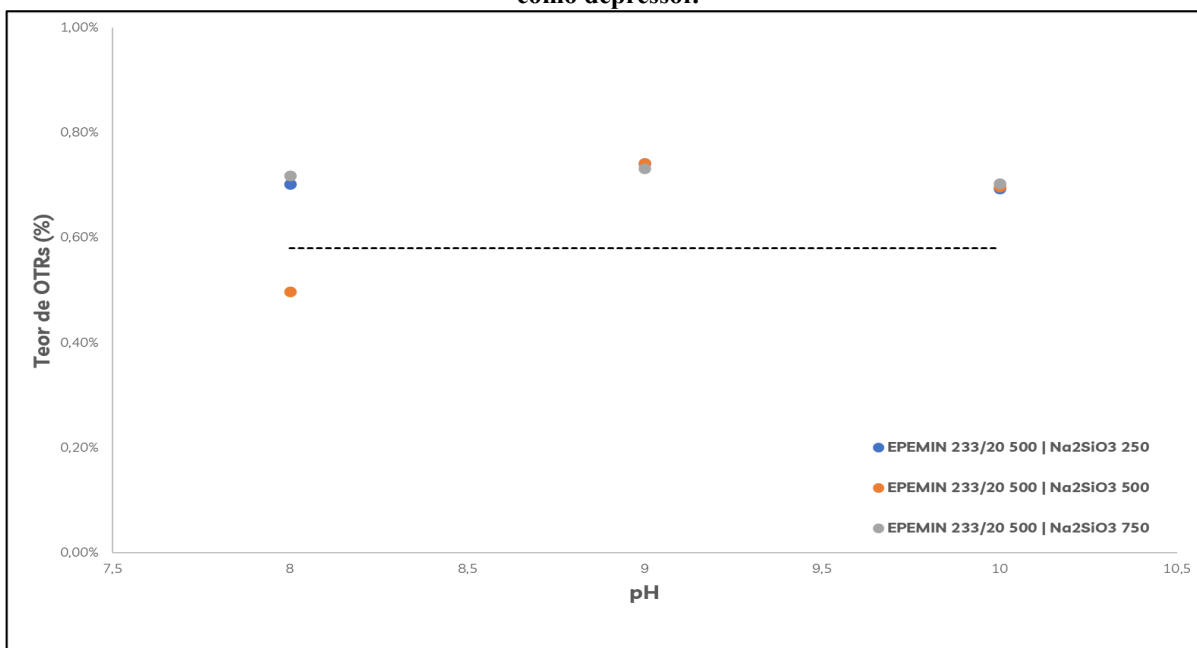
Figura 7.12. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema EPE MIN 233/20 como coletor e silicato de sódio módulo 1 como depressor.



Em pH 8 as recuperações metalúrgicas empregando-se dosagens de 250 g/t e 750 g/t de silicato de sódio produziram as maiores recuperações, ambas com cerca de 92%, enquanto a dosagem de 500 g/t de silicato produziu uma recuperação de 52%.

Em pH 9 os três valores de recuperação foram os mesmos e da ordem de 90%, com redução nas dosagens de 250 g/t e 750 g/t em pH 10. Os teores obtidos nos ensaios podem ser visualizados na Figura 7.13.

Figura 7.13. Teores de OTR para o sistema EPE MIN 233/20 como coletor e silicato de sódio módulo 1 como depressor.

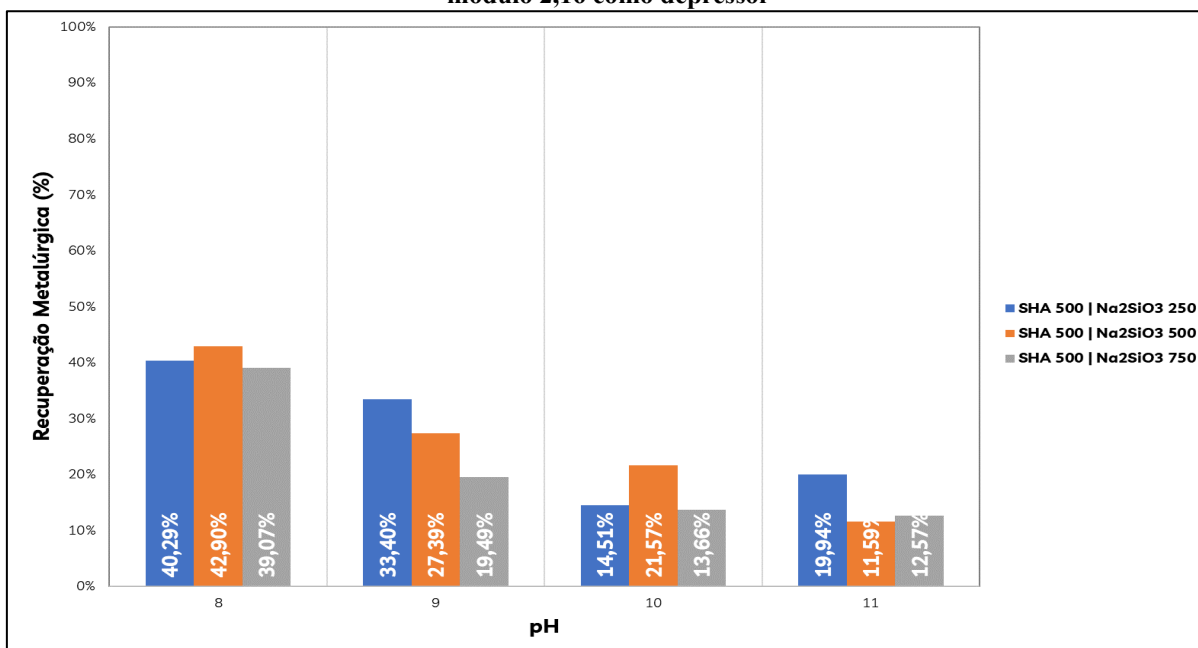


No pH 9 foram obtidos os maiores teores, em todas as dosagens do EPE MIN 233/20 com o silicato de sódio. Os teores alcançados foram de 0,74% com recuperações de 90% e enriquecimento médio de 1,25 vezes. Com o silicato de sódio, os teores obtidos permaneceram similares à média dos resultados para o sistema EPE MIN 233/20 com amido de milho.

O último teste realizado na Amostra CMOC empregou o SHA como coletor e o silicato de sódio (módulo 2,16) como depressor em pH variando entre 8 e 11. Para este sistema as recuperações metalúrgicas obtidas foram bem superiores àquelas que empregaram o amido de milho como depressor, sendo os melhores resultados obtidos para a dosagem de 500 g/t de silicato de sódio em pH 8.

Na Figura 7.14 observa-se que as recuperações apresentaram tendência de redução com o aumento de pH.

Figura 7.14. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema SHA como coletor e silicato de sódio módulo 2,16 como depressor



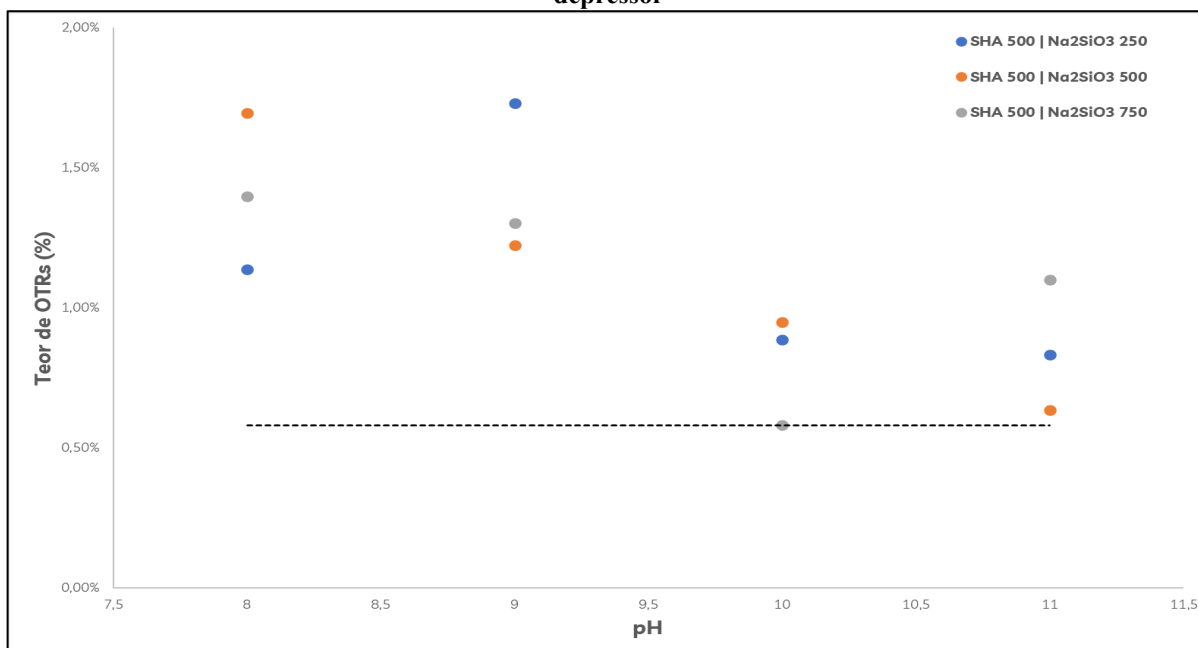
A redução nas recuperações tiveram efeitos mais evidentes para as dosagens de 250 g/t e 750 g/t do depressor. Para a dosagem de 500 g/t do coletor e 500 g/t do depressor, as recuperações apresentaram os maiores valores, com máximo de 42,9% em pH 8 e mínima de 11,59% em pH 11.

A utilização do silicato de sódio com módulo 2,16 produziu concentrados com maiores teores quando comparados a todos os outros sistemas estudados. Em pH 8 e 9 foi possível observar a obtenção dos maiores teores, 1,7% e 1,9% respectivamente, para as dosagens de 500 g/t e 250 g/t de silicato de sódio, respectivamente, como mostra a Figura 7.15.

As recuperações mássicas obtidas foram relativamente baixas, da ordem de 16% e 11,5%, enquanto as recuperações metalúrgicas foram de 42,9% e 33,4% respectivamente, para o sistema de 500 g/t e 250 g/t de silicato de sódio.

Observa-se um aumento dos teores e das recuperações metalúrgicas dos ETR em relação ao sistema utilizando amina. Wang *et al.* (2022) sugerem que esse efeito pode ser explicado pela formação de complexos, a partir da interação do $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ com o Ca^{2+} presentes na superfície dos minerais e na polpa. Esse complexo reduziria a competição do SHA pelos cátions de Ca^{2+} , permitindo que ele interaja com as partículas carreadores de ETR, melhorando alguns aspectos da flotação.

Figura 7.15. Teores de OTR para o sistema SHA como coletor e silicato de sódio módulo 2,16 como depressor



Os testes conduzidos na Amostra CMOC, utilizando como coletores o EPE MIN 233/20, óleo de macauba e Flotisor® 1682, todos com o depressor amido, bem como o teste empregando SHA e silicato de sódio (módulo 2,16) apresentaram situações que se aproximam ou são até melhores do que as obtidas por Abaka-Wood *et al.* (2018) em termos de recuperação metalúrgica, teores obtidos e enriquecimentos, com apenas uma etapa de flotação e com um consumo muito inferior de reagentes.

7.2 AMOSTRA MOSAIC

7.2.1 ICP-OES

Os resultados para os teores dos elementos estão apresentados na Tabela 7.4 e se referem a análise de 24 amostras.

Tabela 7.4. Composição média da Amostra MOSAIC obtida por ICP-OES.

Óxidos	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
CaO (%)	26,38	0,5220	1,98
SiO ₂ (%)	24,97	0,6170	2,47
Fe ₂ O ₃ (%)	12,75	0,2720	2,14
P ₂ O ₅ (%)	10,82	6,2600	57,87
TiO ₂ (%)	6,21	0,1348	2,17
MgO (%)	3,02	0,0725	2,40
Al ₂ O ₃ (%)	1,28	0,0370	2,89
SrO (%)	0,42	0,0065	1,54
MnO (%)	0,40	0,0059	1,49
Na ₂ O (%)	0,26	0,0864	33,43
Nb ₂ O ₅ (%)	0,15	0,0222	14,67
K ₂ O (%)	0,12	0,0064	5,24
BaO (%)	0,12	0,0016	1,40
Ce ₂ O ₃ (ppm)	2501,60	61,9000	2,47
ZrO ₂ (ppm)	2060,50	42,7000	2,07
La ₂ O ₃ (ppm)	1244,10	33,6000	2,70
Nd ₂ O ₃ (ppm)	1035,90	27,3000	2,64
V ₂ O ₅ (ppm)	298,59	16,7600	5,61
Pr ₂ O ₃ (ppm)	278,16	7,1500	2,57
ZnO (ppm)	252,08	18,2400	7,23
Y ₂ O ₃ (ppm)	196,56	4,4800	2,28
ThO ₂ (ppm)	173,26	4,9300	2,84
Sm ₂ O ₃ (ppm)	141,87	3,6100	2,54
NiO (ppm)	103,51	3,1400	3,03
Gd ₂ O ₃ (ppm)	94,57	2,1390	2,26
CoO (ppm)	75,36	1,3050	1,73
CuO (ppm)	54,44	4,9000	9,00
UO ₂ (ppm)	50,34	1,0490	2,08
Dy ₂ O ₃ (ppm)	47,97	1,1900	2,48
EuO ₃ (ppm)	36,98	0,9460	2,56
HfO ₂ (ppm)	35,85	1,4310	3,99
Ta ₂ O ₅ (ppm)	33,49	0,6350	1,90
Ga ₂ O ₃ (ppm)	17,86	1,1060	6,19
Er ₂ O ₃ (ppm)	15,60	0,3520	2,26
SnO ₂ (ppm)	11,40	0,2860	2,51

Óxidos	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Tb ₂ O ₃ (ppm)	10,91	0,2460	2,25
Yb ₂ O ₃ (ppm)	8,41	0,1763	2,10
Ho ₂ O ₃ (ppm)	7,77	0,3079	3,96
Rb ₂ O (ppm)	5,78	0,1518	2,63
WO ₃ (ppm)	3,80	2,1460	56,46
Tm ₂ O ₃ (ppm)	1,74	0,0403	2,31
Lu ₂ O ₃ (ppm)	1,05	0,0274	2,61
Cs ₂ O (ppm)	0,34	0,0433	12,79

Os maiores coeficientes de variação observados para os óxidos identificados na análise foram para o P₂O₅, WO₃, Na₂O e Nb₂O₅.

A técnica empregada tem um limite de detecção do P₂O₅ de 25%. Para valores superiores, não foi possível compor a alimentação, o que resultou em grande variabilidade nos valores obtidos.

O somatório dos óxidos de terras raras, separados por grupos, encontra-se representado na Tabela 7.5.

Tabela 7.5. Somatória dos óxidos de terras raras na amostra MOSAIC.

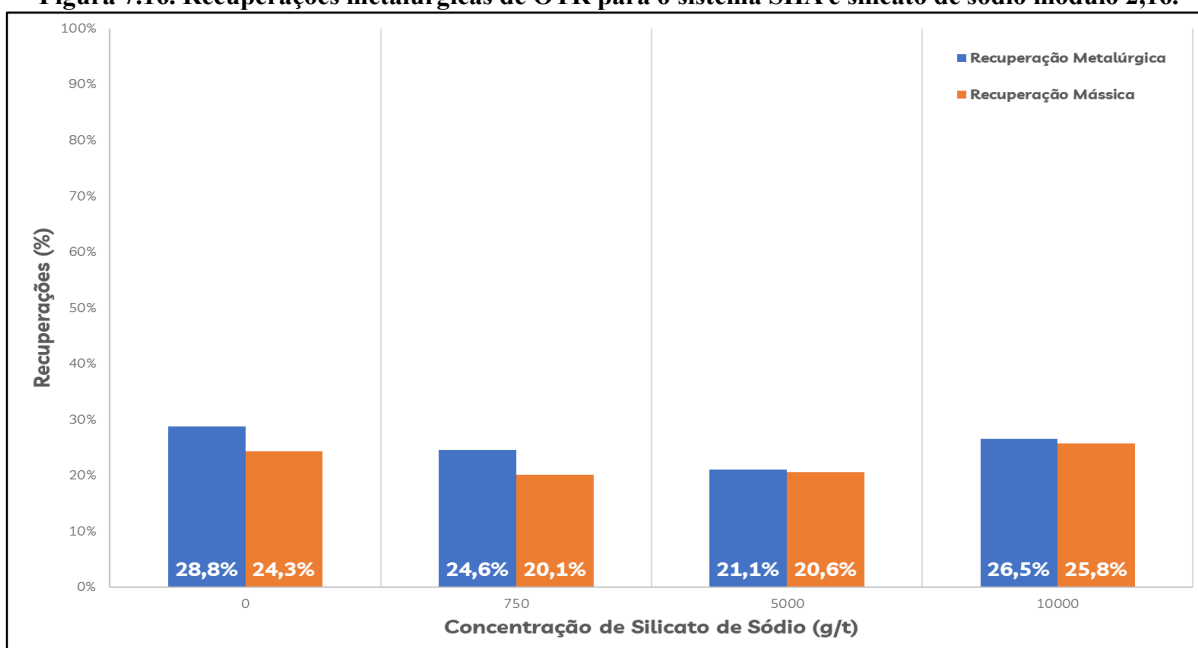
Σ OTRLs	Σ OTRPs	Σ OTRPs + Y	Σ OTRLs + Y	Σ OTR (%)
5.201,63 ppm	224,99 ppm	421,55 ppm	5.623,18 ppm	0,56%

Assim como na Amostra CMOC, os dados obtidos confirmam a predominância dos elementos de terras raras leves e com teor médio de 0,56% de OTR contidos.

7.2.2 Ensaios de flotação

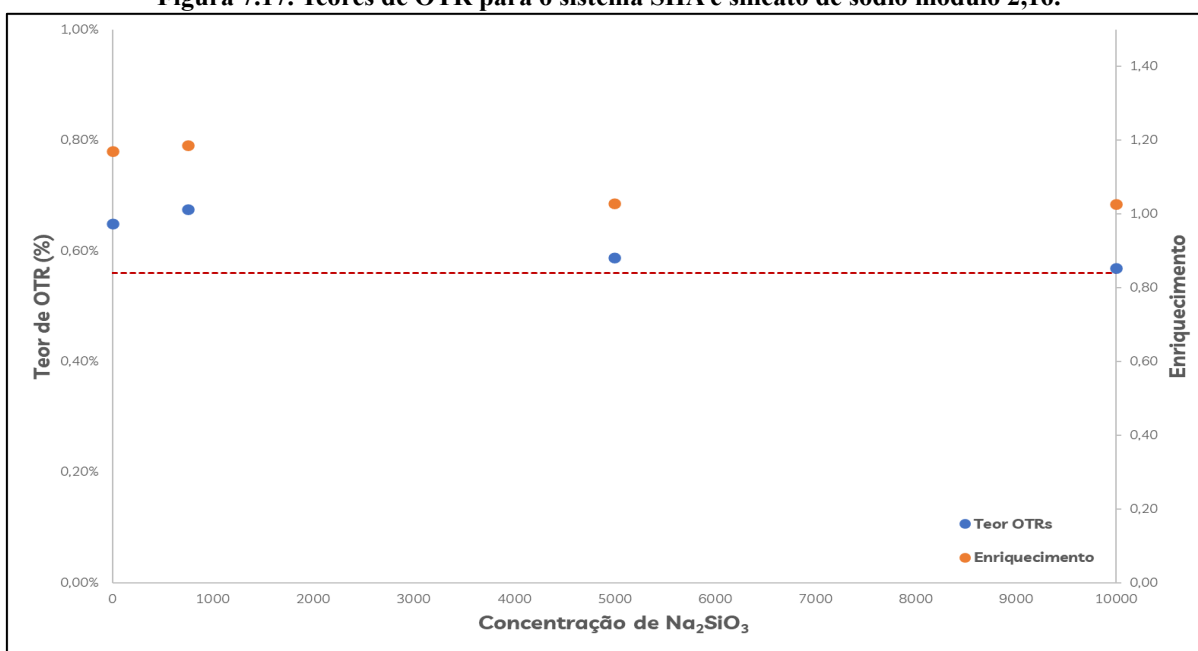
Com indícios da presença de monazita, a partir dos estudos de Neumann (1999), Tassinari, Kahn e Ratti (2001) e Silva (2019), foi testado o sistema empregando SHA em dosagem de 500 g/t como coletor e o silicato de sódio, com módulo 2,16, como depressor em dosagens 750 g/t, 5.000 g/t e 10.000 g/t. Além disso, realizou-se testes na ausência do depressor. As recuperações metalúrgicas e mássicas foram relativamente baixas, como é possível observar na Figura 7.16.

Figura 7.16. Recuperações metalúrgicas de OTR para o sistema SHA e silicato de sódio módulo 2,16.



Altas dosagens de silicato de sódio foram testadas, uma vez que é prática comum a utilização do silicato de sódio em altas dosagens, seguida da adição de hidroxamatos para a recuperação de minérios em Bayan Obo, como relata Marion, Li e Waters (2020). Os teores dos ETR e os respectivos enriquecimentos podem ser observados na Figura 7.17.

Figura 7.17. Teores de OTR para o sistema SHA e silicato de sódio módulo 2,16.



Do ponto de vista do teor e enriquecimento, o melhor resultado foi obtido utilizando 750 g/t de silicato de sódio, para um teor de 0,67% e enriquecimento de 1,18. Para o sistema

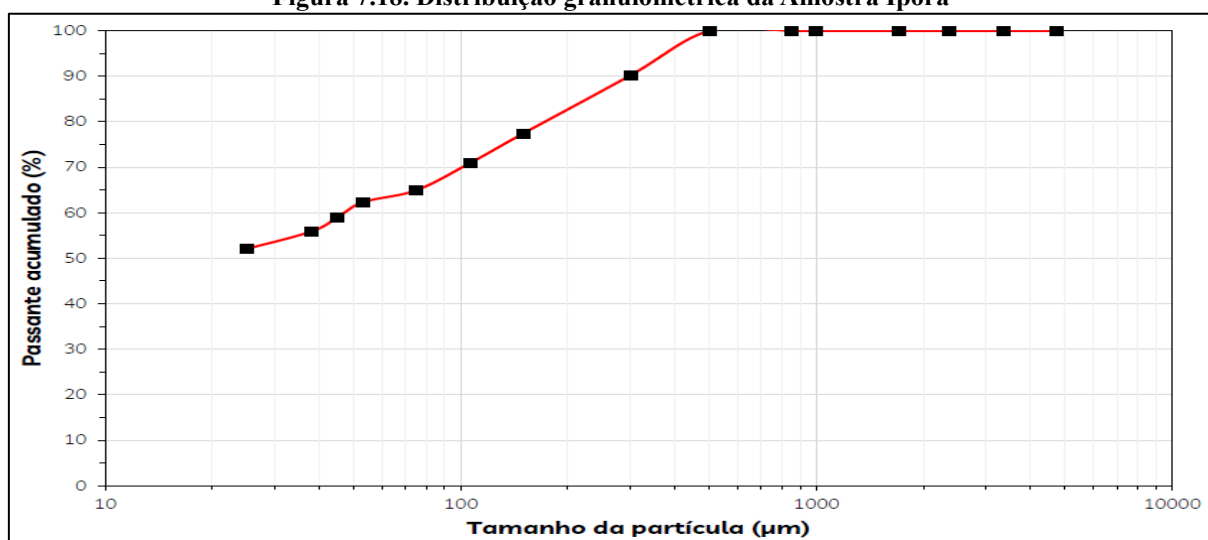
em questão devemos considerar a alta solubilidade de carbonatos presentes no minério, que adsorvem à superfície da monazita suprimindo sua flotabilidade. De acordo com Zhang e Honaker (2018) esses efeitos deletérios poderiam ser reduzidos com a aplicação de reguladores quelantes, como o ácido cítrico ou EDTA, promovendo uma limpeza da superfície da monazita e permitindo a adsorção do coletor.

7.3 AMOSTRA IPORÁ

7.3.1 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica da Amostra Iporá pode ser vista na Figura 7.18.

Figura 7.18. Distribuição granulométrica da Amostra Iporá



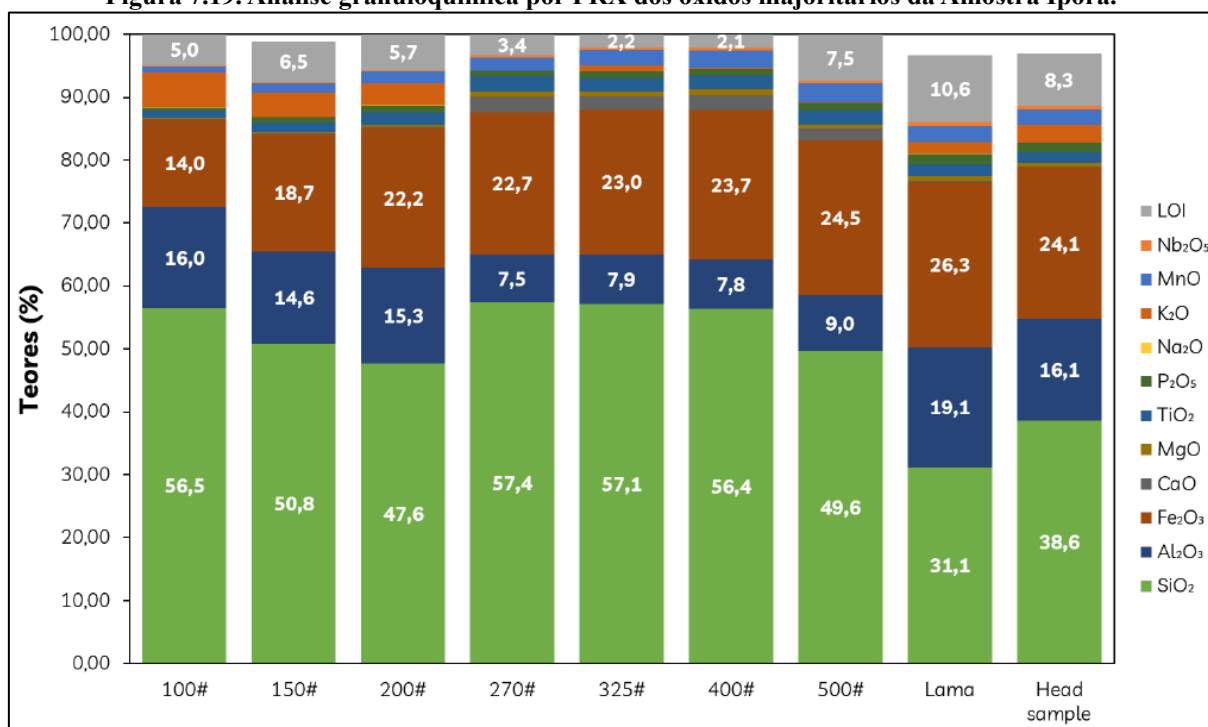
Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021)

A amostra apresentou d_{80} de aproximadamente 170 μm e 52% de material menor do que 25 μm . A fração mais grossa do material encontra-se fora da faixa considerada favorável para a flotação, que dependendo do material, fica na faixa de 150 μm . O percentual elevado de partículas com granulometria menor do que 25 μm sugere uma quantidade expressiva de material na fração lama.

7.3.2 Fluorescência de Raios-X

O FRX foi realizado nas diferentes frações granulométricas do material, fornecendo uma granulocímica dos óxidos majoritários, como pode ser visto na Figura 7.19.

Figura 7.19. Análise granuloquímica por FRX dos óxidos majoritários da Amostra Iporá.



Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021)

O SiO₂ apresentou-se como óxido majoritário, correspondendo a 38,6% dos óxidos totais da amostra de cabeça.

Quando observados os retidos em cada fração granulométrica, percebe-se uma distribuição do SiO₂ variando entre 49,6% e 57,4%, com menores valores na fração menor do que 500# (25 μm), com valores de 31,1%.

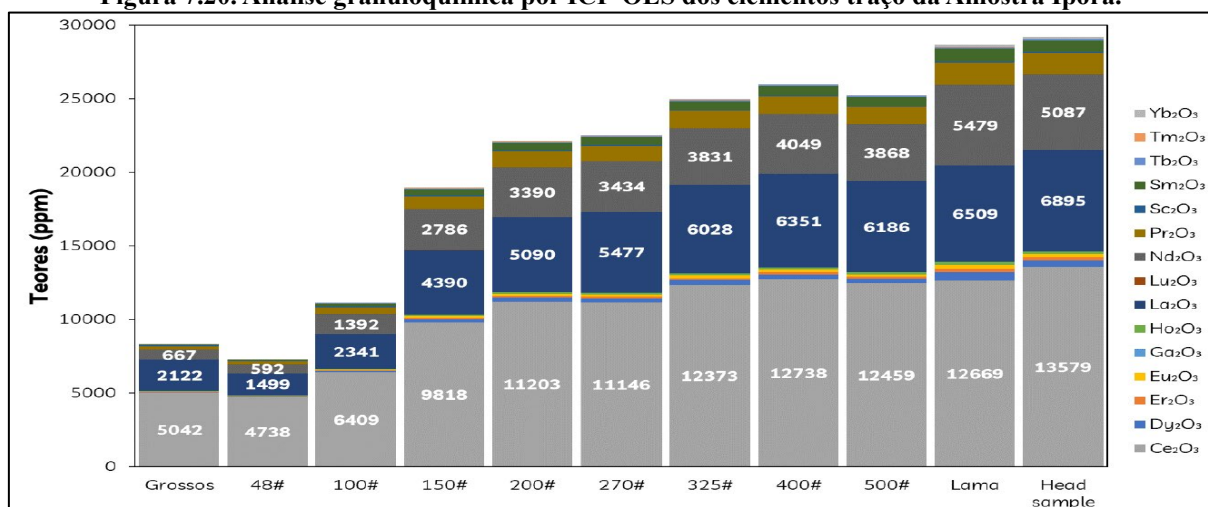
A presença do óxido Al₂O₃ na fração lama, junto com o alto teor de SiO₂, sugere a presença de aluminossilicatos na forma de argila, o que pode corroborar distribuição de tamanho das partículas. A presença desse material pode inibir o processo de flotação, sendo necessário a realização de um processo de deslamagem.

7.3.3 ICP-OES

Os resultados para os elementos traço, na forma de granuloquímica, estão apresentados na Figura 7.20.

Os elementos traço apresentaram teores significativos de ETR, com destaque para o Ce₂O₃, La₂O₃ e Nd₂O₃, que juntos correspondem a 2,55% de OTR. Quando somados aos OTR que aparecem em menor proporção, o teor médio destes elementos chega à 2,92%.

Figura 7.20. Análise granulométrica por ICP-OES dos elementos traço da Amostra Iporá.



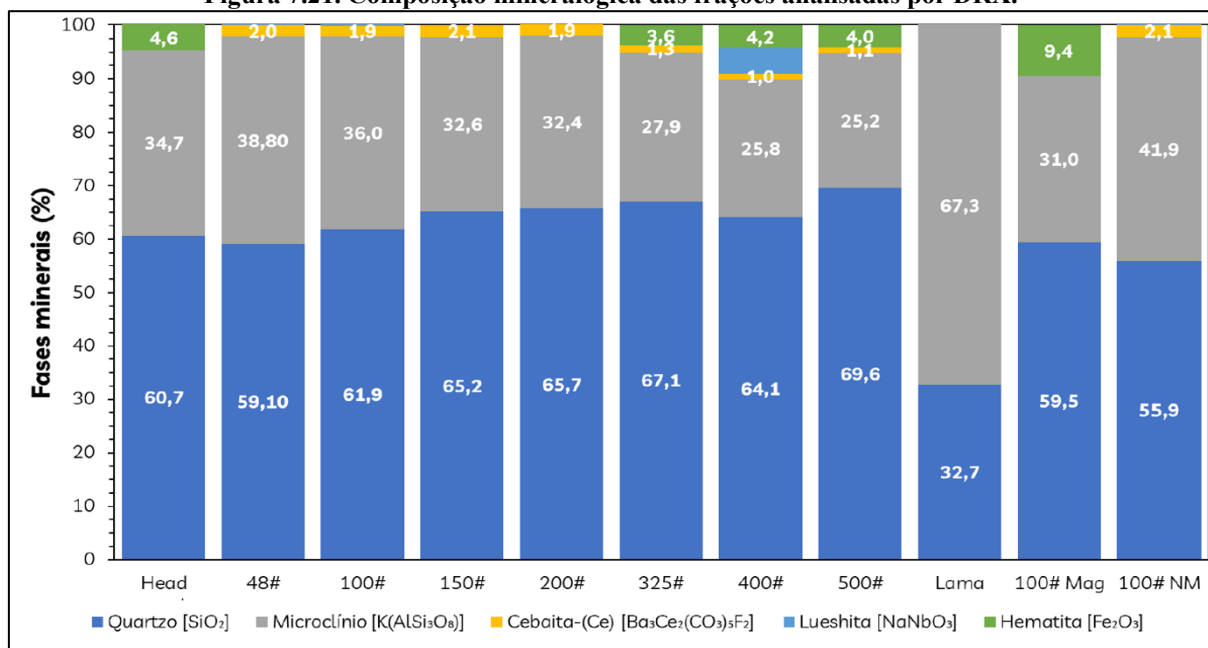
Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021)

Uma fração importante dos ETR se concentram na fração lama, indicando sua presença na forma de cristais de pequeno tamanho.

7.3.4 Difração de Raios-X

A partir dos resultados da DRX, foi possível identificar a distribuição mineralógica por fração de tamanho na Amostra Iporá, além da fração magnética e não magnética da fração +100# (150 µm), como pode ser observado na Figura 7.21.

Figura 7.21. Composição mineralógica das frações analisadas por DRX.



Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021)

A amostra apresenta como principal mineral constituinte o quartzo, que corresponde à 60,7% da fração total do minério (*head sample*). O mineral se distribui em todas as faixas granulométricas com proporções similares, com exceção da lama, cuja distribuição é de 32,7% e o microclínio, segundo mineral mais abundante na amostra, passa a preponderar.

A cebaita, de fórmula geral $Ba_3Ce_2(CO_3)_5F_2$, é identificada como o mineral portador de terras raras na amostra. Este mineral também permite a substituição por outros elementos de terras raras, como o Nd, na forma $Ba_3(Nd,Ce)_2(CO_3)_5F_2$.

Ele aparece em todas as faixas de tamanho, bem como na fração não magnética, o que sugere a separação magnética como uma possível etapa de pré-concentração deste mineral.

7.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

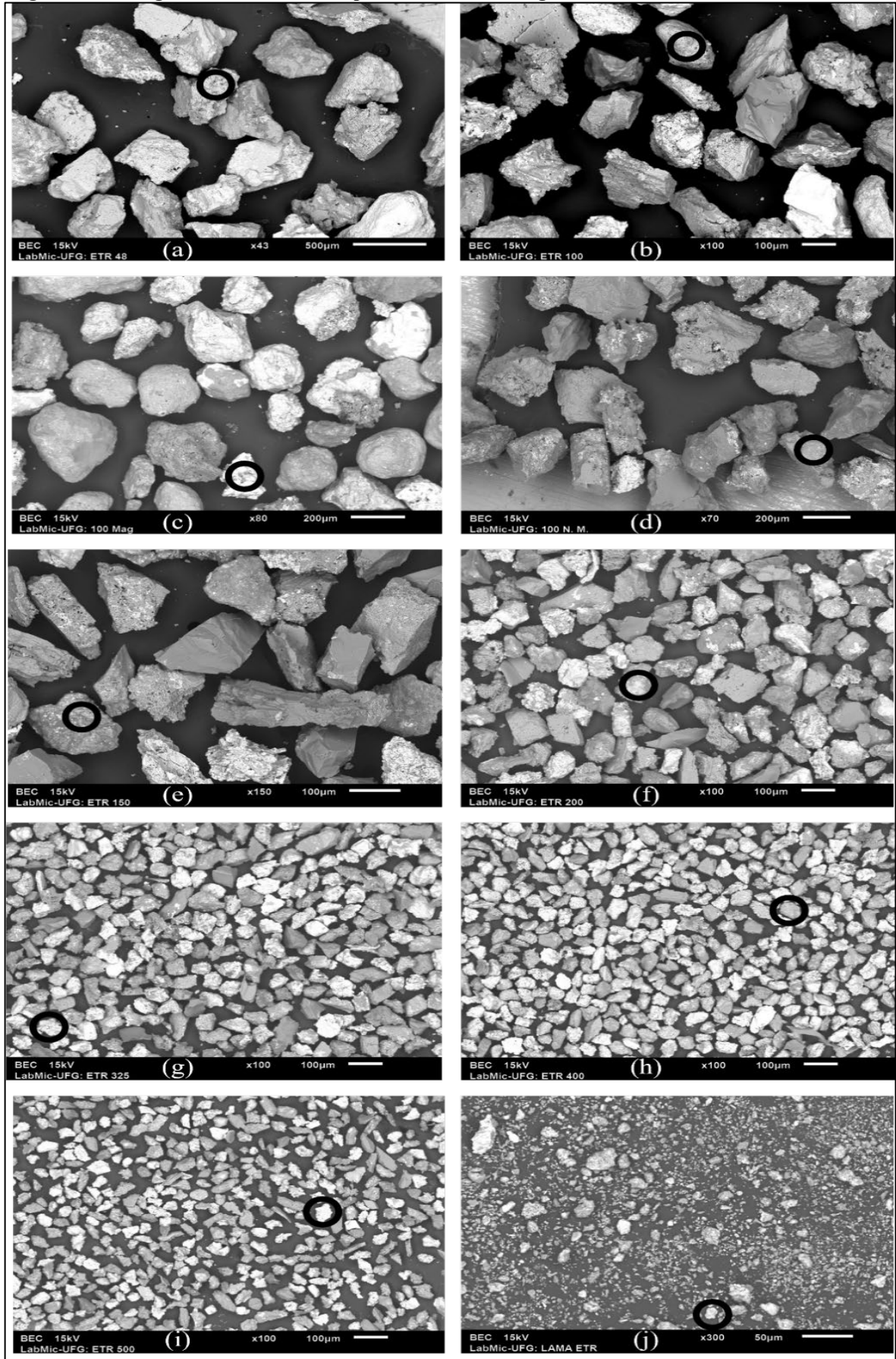
A Figura 7.22 apresenta as imagens de elétrons retroespalhados obtidas para as seguintes frações granulométricas: (a) +48#; (b) +100#; (c) +100# magnético; (d) +100# não magnético; (e) +150#; (f) +200#; (g) +325#; (h) +400#; (i) +500#; (j) -500#. Também são indicados os pontos onde foram realizados EDS.

Quando devidamente ampliadas é possível perceber a presença de diferentes minerais na amostra, e a presença de partículas mistas (não liberadas) nas frações mais grossas.

Embora o número de partículas liberadas aumente à medida que a granulometria diminui, ainda é possível observar partículas mistas nas frações mais finas, até mesmo na lama.

Considerando que a liberação desses minerais se faz pela redução do tamanho das partículas por meio da moagem, e que ele já se apresenta naturalmente em uma granulometria fina, a moagem controlada das frações mais grosseiras do minério e o beneficiamento da fração mais fina exigiria a utilização de rotas distintas de processo capazes de garantir uma boa recuperação dos elementos de interesse e elevação de seus teores à níveis comerciais.

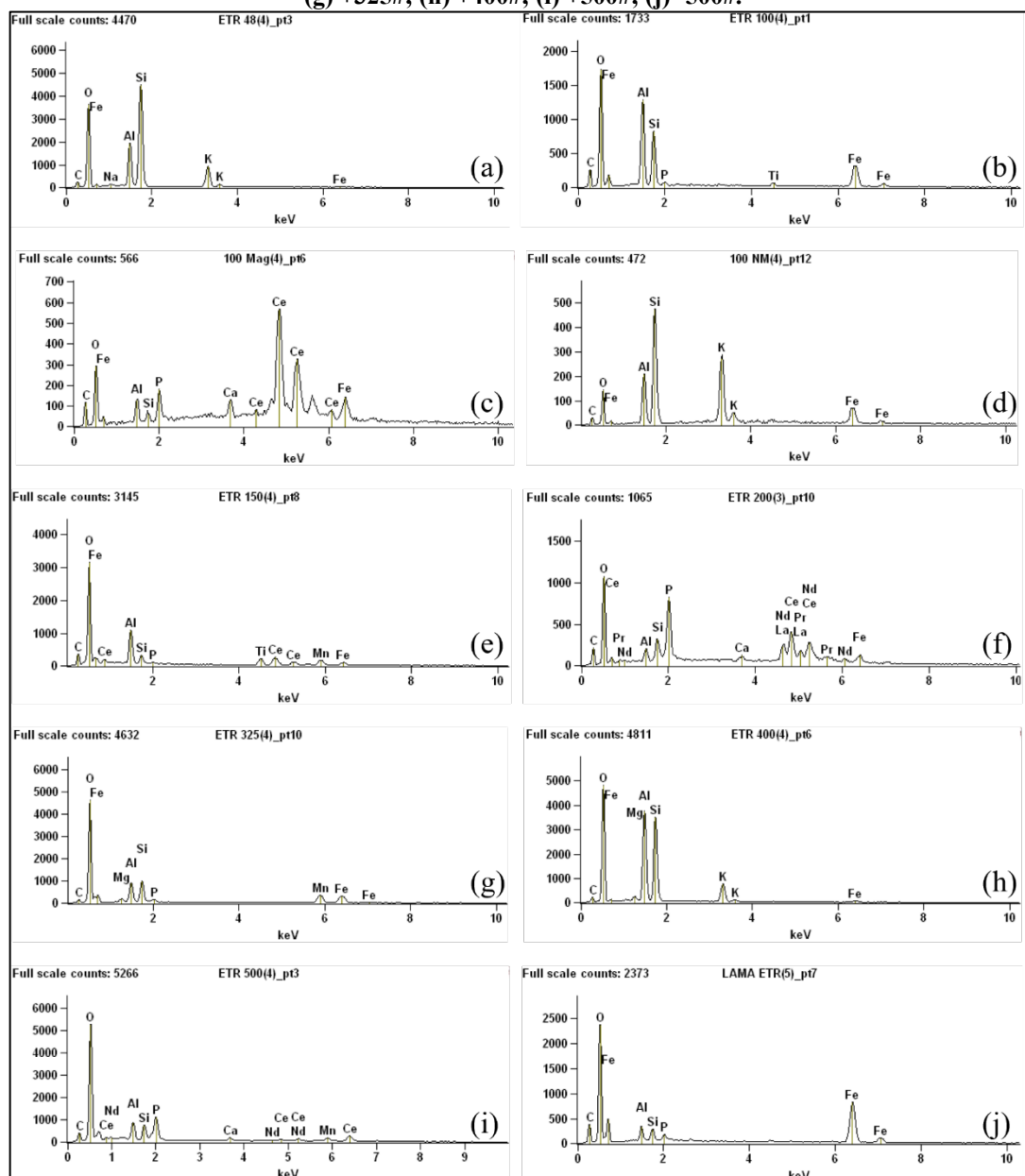
Figura 7.22. Imagem de elétrons retroespalhados das frações granulométricas com indicação dos EDS.



Fonte: Adaptada de Silva, Silva e Araújo (2021)

Na Figura 7.23 estão apresentados os resultados de EDS realizados em pontos específicos das amostras em suas diferentes faixas, como indicadas anteriormente.

Figura 7.23. EDS dos pontos indicados nas imagens de elétrons retro espalhados nas seguintes faixas granulométricas: (a) +48#; (b) +100#; (c) +100# magnético; (d) +100# não magnético; (e) +150#; (f) +200#; (g) +325#; (h) +400#; (i) +500#; (j) -500#.



Fonte: Adaptado de Silva, Silva e Araújo (2021)

Os resultados do EDS estão de acordo com os obtidos nos ensaios de FRX e DRX, contudo, outros silicatos além do quartzo podem ser identificados e a presença de alumínio na fração -500# sugere a presença de aluminossilicatos comuns às argilas, o que está de acordo com a fina granulometria do minério.

Nos EDS referentes às frações +100# Magnética (4c), +150# (4e), +200# (4f) e +500# (4i) foram identificadas partículas contendo ETR. Em todas elas o fósforo está presente, sugerindo que além da cebaita, identificada no DRX, a amostra pode conter monazita.

7.3.6 Ensaio de flotação

Testes preliminares de flotação foram inviabilizados pela presença de grande quantidade de partículas na fração lama, evidenciado pela análise granulométrica.

O material foi então hidrociclonado para remoção das partículas -500#. Após a deslamagem o material foi seco em estufa, homogeneizado e quarteado em alíquotas para a flotação. A Tabela 7.6 apresenta uma lista com os códigos e condições utilizadas para cada ensaio.

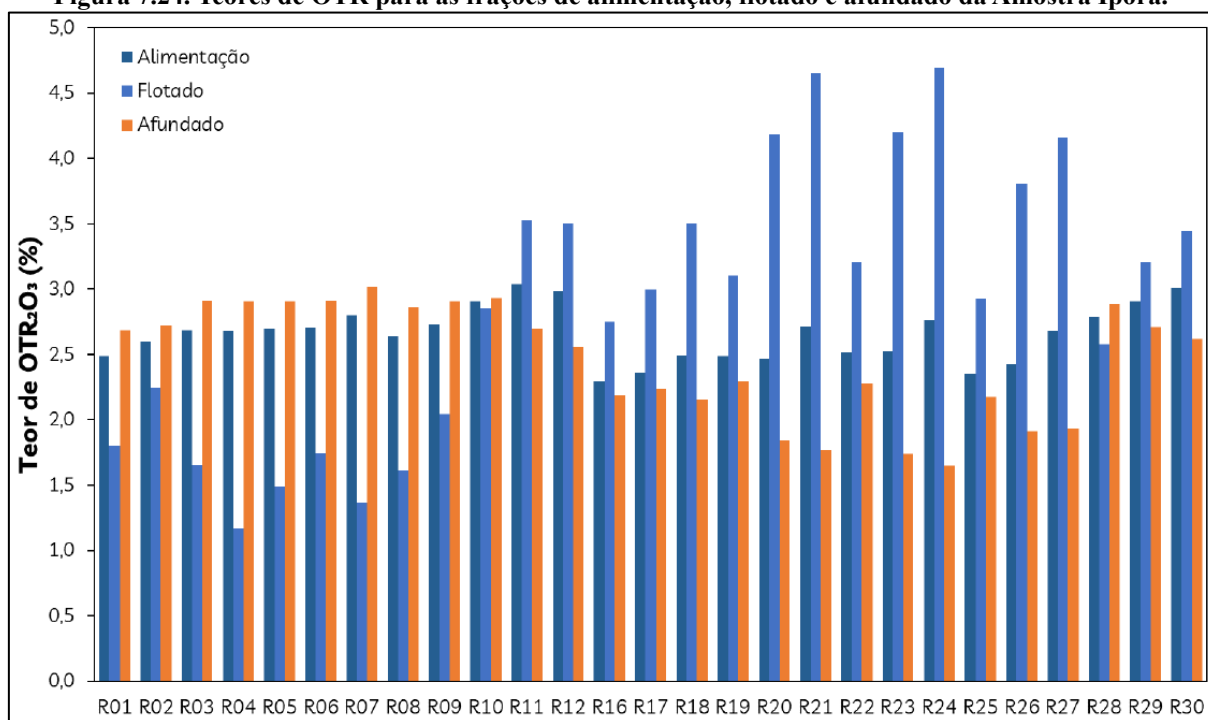
Tabela 7.6. Códigos e condições dos testes de flotação da Amostra Iporá.

Código do Teste	Coletor 1	Dosagem (g/t)	Coletor 2 (g/t)	Dosagem (g/t)	pH
R01	SHA	100	-	-	6
R02	SHA	300	-	-	6
R03	SHA	500	-	-	6
R04	SHA	100	-	-	7
R05	SHA	300	-	-	7
R06	SHA	500	-	-	7
R07	SHA	100	-	-	8
R08	SHA	300	-	-	8
R09	SHA	500	-	-	8
R10	EPE MIN 233/20	100	-	-	4,5
R11	EPE MIN 233/20	300	-	-	4,5
R12	EPE MIN 233/20	500	-	-	4,5
R16	Macaúba	100	-	-	7
R17	Macaúba	300	-	-	7
R18	Macaúba	500	-	-	7
R19	Macaúba	100	-	-	8
R20	Macaúba	300	-	-	8
R21	Macaúba	500	-	-	8
R22	Macaúba	100	SHA	500	8
R23	Macaúba	300	SHA	300	8
R24	Macaúba	500	SHA	100	8
R25	Macaúba	100	SHA	500	7
R26	Macaúba	300	SHA	300	7
R27	Macaúba	500	SHA	100	7
R28	Lioflot®	-	-	-	5,5
R29	Lioflot®	-	-	-	5,5
R30	Lioflot®	-	-	-	5,5

Fonte: Adaptada de Silva, Silva e Araújo (2021)

Na Figura 7.24 estão representados os teores de óxidos de terras raras para todos os ensaios realizados, com os respectivos teores da alimentação, flotados e afundados.

Figura 7.24. Teores de OTR para as frações de alimentação, flotado e afundado da Amostra Iporá.



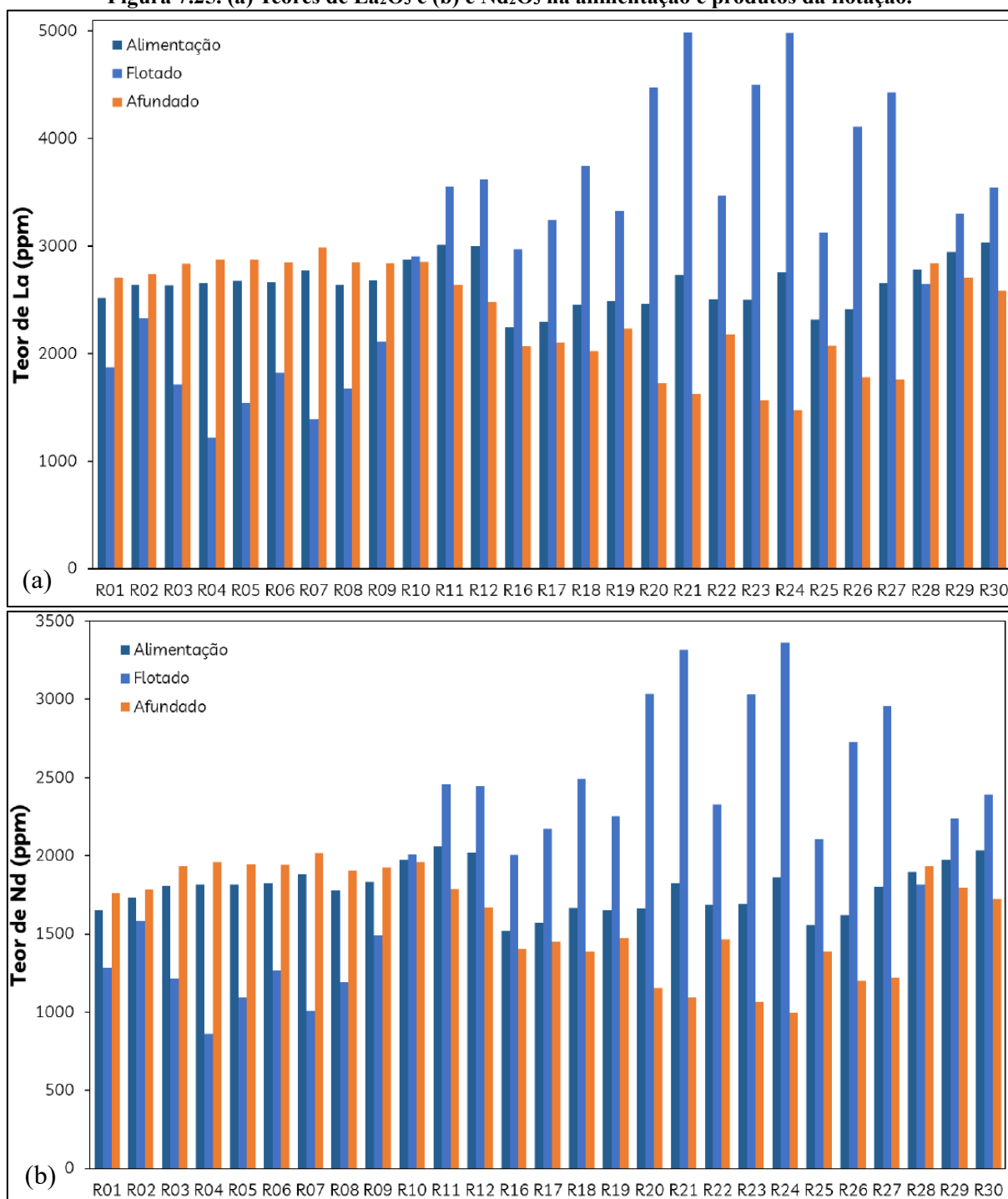
Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021)

Os teores de OTR para os ensaios utilizando o SHA mantiveram-se maiores na fração afundada (R01 a R09). Já para o EPE MIN 233/20 foi possível observar um aumento da dosagem dos OTR para o concentrado, ainda que modestos. O mesmo comportamento foi observado para a Macaúba em pH 7 e para o Lioflot®, contudo, quando testado o óleo de polpa de macaúba em pH 8 nas dosagens de 300 g/t e 500 g/t (R20 e R21 respectivamente) os teores obtidos no concentrado ficam acima de 4%.

Os ensaios empregando dois coletores (óleo de polpa de macaúba e SHA), em pH 8, produziram resultados levemente superiores àqueles obtidos apenas com a macaúba na mesma faixa de pH. A melhor condição, obtida com a mistura de 500 g/t de óleo de polpa de macaúba e 100 g/t de SHA produziu um teor no concentrado de 4,6% e enriquecimento de 1,69 vezes.

A Figura 7.25 apresenta os gráficos de teor do La e Nd em função dos testes realizados.

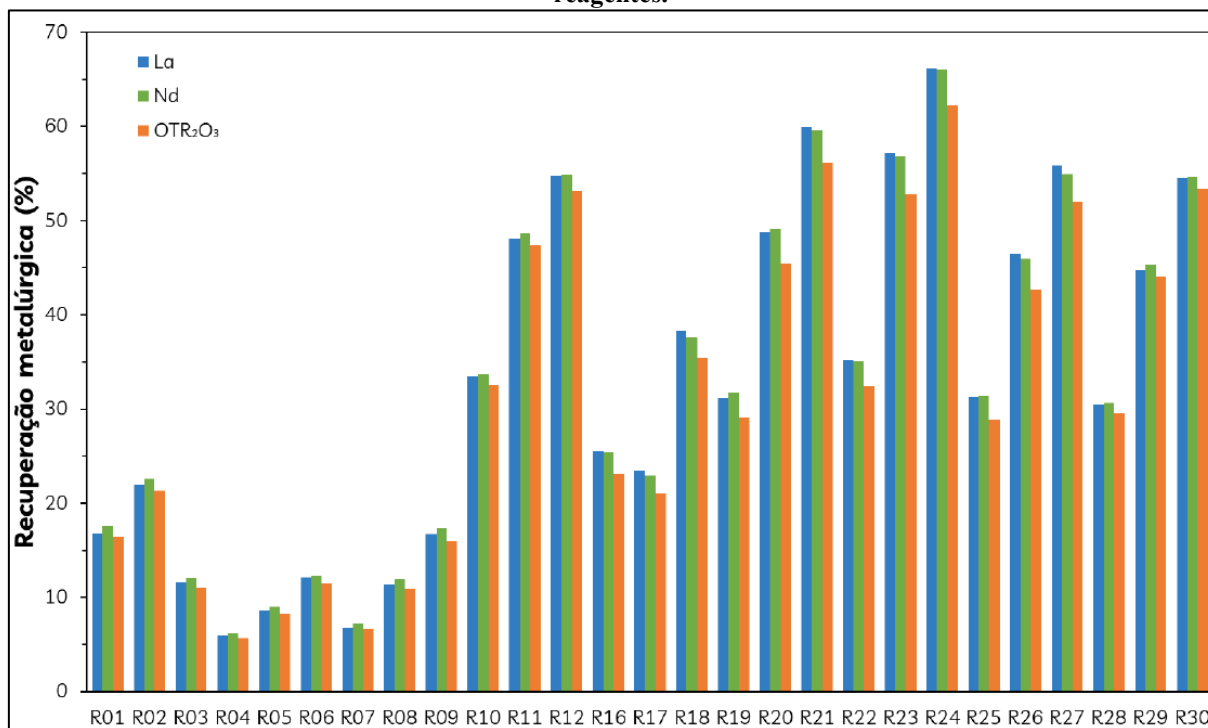
Figura 7.25. (a) Teores de La_2O_3 e (b) e Nd_2O_3 na alimentação e produtos da flotação.



A observação dos resultados da Figura 7.26 demonstra uma forte correlação entre os resultados do La e do Nd, indicando que os dois podem estar presentes na mesma fase mineral.

A mesma tendência observada nos teores, também pode ser observada nas recuperações metalúrgicas para os elementos La, Nd e a somatória dos OTR, como podemos ver na Figura 7.26.

Figura 7.26. Recuperações metalúrgicas de La, Nd e OTR_2O_3 na flotação empregando diferentes reagentes.



Fonte: Silva, Silva e Araújo (2021)

O sistema condicionado com os dois coletores, óleo de polpa de macaúba 500 g/t + SHA 100 g/t (R24), também apresentou as maiores recuperações metalúrgicas, com cerca de 66% para o La e Nd e 63% para os óxidos de terras raras totais.

Assim como na Amostra CMOC, várias condições estudadas produziram resultados, em uma única operação, superiores aos obtidos por Abaka-Wood *et al.* (2018) em termos de recuperações metalúrgicas e teores relativos, com considerável ganho em relação ao consumo de reagentes.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES

O estudo conseguiu avançar o conhecimento sobre as espécies minerais presentes em três depósitos no estado de Goiás com potencial para produção de terras raras e demonstrou que a flotação é uma técnica promissora para a recuperação de ETR presentes nestes três depósitos.

Todos os minérios são, majoritariamente, portadores de elementos de terras raras leves e em alguns casos testados, os resultados obtidos em uma única etapa de flotação, se mostraram mais eficientes do que os reportados pela literatura.

Para a amostra CMOC, os reagentes mais promissores foram o EPE MIN 233/20, o óleo da polpa de macaúba e o Flotisor® 1682 utilizando amido de milho como coletor. O SHA apresentou melhor eficiência quando o silicato de sódio (módulo 2,16) foi empregado como depressor.

A mineralogia complexa do depósito requer atenção especial. Isso se deve ao fato de que os principais minerais carreadores de ETR pertencem à classe dos carbonatos, que possuem constituintes solúveis e geram competição pelo reagente. Portanto, é necessário escolher cuidadosamente os reagentes para melhorar a seletividade do processo.

A amostra MOSAIC, cujo mineral portador de ETR reportado foi a monazita, embora testada apenas com SHA como coletor e silicato de sódio (módulo 2,16) como depressor, apresentou resultados próximos dos esperados para uma única etapa de flotação.

A amostra Iporá apresentou bons resultados de recuperação e enriquecimento de ETR com o óleo da polpa de macaúba, bem como com a mistura sinérgica deste com o SHA. A quantidade importante de ETR reportada para a fração lama impõe desafios para a sua recuperação.

CAPÍTULO 9 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir deste estudo, sugere-se como possibilidades de trabalhos futuros:

- (a) Complementar os ensaios de caracterização com estudo de liberação para as amostras MOSAIC e Iporá;
- (b) Ampliar os estágios de flotação, usando etapas *cleaner*, *re-cleaner* e *scavenger*;
- (c) Testar a eficiência de outros reagentes e de misturas sinérgicas de coletores e depressores para melhoria da seletividade do processo;
- (d) Analisar o comportamento de outros elementos na flotação com os reagentes estudados, especialmente nióbio e fosfatos.

REFERÊNCIAS

- ABAKA-WOOD, G. B.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. A study of selective flotation recovery of rare earth oxides from hematite and quartz using hydroxamic acid as a collector. **Advanced Powder Technology**, 29, n. 8, p. 1886-1899, 2018.
- ABAKA-WOOD, G. B.; QUAST, K.; ZANIN, M.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. A study of the feasibility of upgrading rare earth elements minerals from iron-oxide-silicate rich tailings using Knelson concentrator and Wilfley shaking table. **Powder Technology**, 344, p. 897-913, 2019.
- ABAKA-WOOD, G. B.; ZANIN, M.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. The upgrading of rare earth oxides from iron-oxide silicate rich tailings: Flotation performance using sodium oleate and hydroxamic acid as collectors. **Advanced Powder Technology**, 29, n. 12, p. 3163-3172, 2018.
- ABAKA-WOOD, G. B.; ZANIN, M.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. Recovery of rare earth elements minerals from iron oxide-silicate rich tailings – Part 2: Froth flotation separation. **Minerals Engineering**, 142, 2019.
- AGENCY, U. S. E. P. **Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues**. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, 2012.
- AGRICOLA, G. **De Re Metalica**. Tradução HOOVER, H. C. e HOOVER, L. H. 640 p. 1556.
- AL-ALI, S.; WALL, F.; FITZPATRICK, R.; BROOM-FENDLEY, S.; ROLLINSON, G.; BRADY, A. E.; PICKLES, J. R.; WILLIAMS, A.; DAWES, W. Key process mineralogy parameters for rare earth fluorcarbonate-bearing carbonatite deposits: The example of Songwe Hill, Malawi. **Minerals Engineering**, 159, 2020.
- ANTONIASSI, J. L.; PEREIRA, L. **MoCa - Monazite Catalão WP2: Follow-up**. Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, p. 13. 2020.
- ARNDT, N. T.; TEIXEIRA, N. A.; WHITE, W. M. Bizarre geochemistry of komatiites from the Crixás greenstone belt, Brazil. **Contributions to Mineralogy Petrology**, 101, p. 11, 1989.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação em nova abordagem**. 537 p. 978-65-86732-03-0. Recife/PE: Editora UFPE, 2021.
- BEURLIN, H.; CASSEDANNE, J. P. The brazilian mineral resources. **Earth-Science Reviews**, 17, p. 30, 1981.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice - Volume 1: flotation of sulfide ores**. Elsevier, 2007.

BURDUKOVA, E.; LASKOWSKI, J. S. Effect of insoluble amine on bubble surfaces on particle-bubble attachment in potash flotation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 87, n. 3, p. 441-447, 2009.

CANADA, N. R. O. **Rare earth elements facts..** Disponível em: <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/rare-earth-elements-facts/20522>. Web, 2022. Acesso em: 05.12.2022.

COSTA, N. O.; BOTELHO, N. F.; GARNIER, J. Concentration of rare earth elements in the Faixa Placha tin deposit, Pedra Branca A-Type Granitic Massif, central Brazil, and its potential for ion-adsorption-type REE-Y mineralization. **Ore Geology Reviews**, 123, 2020.

CUI, H.; ANDERSON, C. G. Fundamental Studies on the Surface Chemistry of Ancylyte, Calcite, and Strontianite. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 3, n. 1, p. 48-61, 2016.

DEHAINE, Q.; FILIPPOV, L. O. Rare earth (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-product of kaolin production, Cornwall: Part1: Selection and characterisation of the valuable stream. **Minerals Engineering**, 76, p. 141-153, 2015.

DEHAINE, Q.; FILIPPOV, L. O.; JOUSSEMET, R. Rare earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-products of kaolin production – Part 2: Gravity processing of micaceous residues. **Minerals Engineering**, 100, p. 200-210, 2017.

DILL, H. G. The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. **Earth-Science Reviews**, 100, n. 1-4, p. 1-420, 2010.

DIXIT, S. G.; BISWAS, A. K. pH dependence of the flotation and adsorption properties of some beach sand minerals. **Soc Mining Eng AIME Trans**, 244, n. 2, p. 6, 1969.

DUSHYANTHA, N.; BATAPOLA, N.; ILANKOON, I. M. S. K.; ROHITHA, S. PREMASIRI, R.; ABEYSINGHE, B.; RATNAYAKE, N.; DISSANAYAKE, K. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, n. 122, p. 17, 2020.

EL HADY, S. M.; BAKRY, A. R.; AL SHAMI, A. A. S.; FAWZY, M. M. Processing of the xenotime concentrate of Southwestern Sinai via alkali fusion and solvent extraction. **Hydrometallurgy**, 163, p. 115-119, 2016.

ESPIRITU, E. R. L.; NASERI, S.; WATERS, K. E. Surface chemistry and flotation behavior of dolomite, monazite and bastnäsite in the presence of benzohydroxamate, sodium oleate and phosphoric acid ester collectors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 546, p. 254-265, 2018.

FALCONER, A. Gravity Separation: Old Technique/New Methods. **Physical Separation in Science and Engineering**, 12, n. 1, p. 31-48, 2003.

FARROKHPAY, S.; BRADSHAW, D. **Effect of clay minerals on froth stability in mineral flotation: a review.** In: 26th International Mineral Processing Congress, IMPC 2012: Innovative Processing for Sustainable Growth – Conference Proceedings. Technowrites, New Delhi, India, pp. 4601–4611, 2012.

FERREIRA NETO, J. B.; GUIMARÃES, R. C. Projeto CBMM Terras Raras. *In: Workshop sobre Terras Raras, Brasília. MCTIC, Apresentação, 2019.*

FILIPPOV, L. O.; DEHAINE, Q.; FILIPPOVA, I. V. Rare earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-products of kaolin production – Part 3: Processing of fines using gravity and flotation. **Minerals Engineering**, 95, p. 96-106, 2016.

GALT, G. E. **Adsorption of salicylhydroxamic acid on selected rare earth oxides and carbonates**. Orientador: YOUNG, C. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Metallurgical/Mineral Processing Engineering, University of Montana, Montana, 2017.

GAMBOGI, J. Rare Earths. *In: USGS (Ed.). Minerals Yearbook 2012 - Metals and Minerals*. Washington, D. C: USGS, 2012.

GAMBOGI, J. Rare Earths. *In: USGS (Ed.). Minerals Yearbook 2017 - Metals and Minerals*. Washington, D. C: USGS, 2017.

GAMBOGI, J. Rare Earths. *In: USGS (Ed.). Minerals Yearbook 2016: USGS, 2019.*

GENC, A. M.; KILICKAPLAN, I.; LASKOWSKI, J.S. **Effect of pulp rheology on flotation of nickel sulphide ore with fibrous gangue particles**. *Can. Metall. Q.* 51, 368– 375, 2012.

GIOVANNINI, A. L.; BASTOS NETO, A. C.; PORTO, C. G.; TAKEHARA, L.; PEREIRA, V. P.; BIDONE, M. H. REE mineralization (primary, supergene and sedimentary) associated to the Morro dos Seis Lagos Nb (REE, Ti) deposit (Amazonas, Brazil). **Ore Geology Reviews**, 137, 2021.

GOLEV, A.; SCOTT, M.; ERSKINE, P. D.; ALI, S. H. BALLANTYNE, G. R. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. **Resources Policy**, 41, p. 52-59, 2014.

GOW, W. A.; RITCEY, G. M. Treatment of Canadian uranium ores. **Can Mining Met Bull**, 62, n. 692, p. 10, 1969.

HEDRICK, J. B.; TEMPLETON, D. A. Rare Earths. *In: USGS (Ed.). Minerals Yearbook 1988 - Metals and Minerals*. v. Rare Earths. Washington, D. C: USGS, 1988

HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. REE Mineralogy and Resources. *In: Including Actinides*. p. 129-291. (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths), 2016

HUANGFU, M.; RUOFAN, S.; LUYI, X.; JIUSHUAI, D.; XI, Z.; JIXING, L.; GUANGLIN, Q. Use of Pb²⁺ as a Selective Activator in Selective Flotation Separation of Specularite, Aegirine, and Chlorite: A DFT Study. **Minerals**, 13, n. 8, p. 17, 2023.

IEA. **Global EV Outlook 2021**. Paris. 2021.

JIE, Z.; WEIQING, W.; JING, L.; YANG, H.; QUIMING, F.; HONG, Z. Fe(III) as an Activator for the Flotation of Spodumene, Albite, and Quartz Minerals. **Minerals Engineering**, 61, p. 7, 2014.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, 41, p. 97-114, 2013.

JORDENS, A.; MARION, C.; GRAMMATIKOPOULOS, T.; HART, B.; WATERS, K. E. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid. **Minerals Engineering**, 99, p. 158-169, 2016.

JORDENS, A.; MARION, C.; KUZMINA, O.; WATERS, K. E. Physicochemical aspects of allanite flotation. **Journal of Rare Earths**, 32, n. 5, p. 476-486, 2014.

JORDENS, A.; MARION, C.; LANGLOIS, R.; GRAMMATIKOPOULOS, T.; ROWSON, N. A.; WATERS, K. E. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation. **Minerals Engineering**, 99, p. 111-122, 2016.

JORDENS, A.; MARION, C.; LANGLOIS, R.; GRAMMATIKOPOULOS, T.; SHERIDAN, R. S.; TENG, C.; DEMERS, H.; GAUVIN, R.; ROWSON, N. A.; WATERS, K. E. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 2: Characterisation of products from gravity and magnetic separation. **Minerals Engineering**, 99, p. 96-110, 2016.

JOUD, J.-C.; BARTHÉS-LABROUSSE, M.-G. **Physical chemistry and acid-base properties of surfaces**. Focus Series. 978-1-84821-843-7. Wiley ISTE, 2015.

JÚNIOR, D. D. L. M. **Geologia e aspectos metalogênicos do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO)**. Orientador: CHOUDHOURI, D. A. 101 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Departamento de Metalogênese e Geoquímica, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1991.

KALASHNIKOV, A. O.; KONOPLEVA, N. G.; DANILIN, K. P. Rare earths of the Murmansk Region, NW Russia: minerals, extraction technologies and value. **Applied Earth Science**, p. 1-10, 2022.

KIM, H.; LEE, W. H.; LEE, J. H.; KWON, D. K.; SONG, Y. S.; CHOI, Y. G. Reshaping transmission spectrum of long-wavelength infrared-transmitting chalcogenide glass via doping of rare earth and/or transition metal ions. **Ceramics International**, 45, n. 9, p. 12010-12014, 2019.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.

KUYUMJIAN, R. M.; JOST, H. Low- and high-alumina komatiites of Goiás, Central Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, 20, n. 4, p. 315-326, 2006.

LASKOWSKI, J. S. Oil assisted fine particle processing. *In: Colloid chemistry in mineral processing*. cap. 12, p. 361-394. (Developments in mineral processing). Amsterdam, Netherlands, 1992.

LI, L. Z.; YANG, X. China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques *In: ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference*, Milos, 2014.

LUZ, A. B. D.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MACHADO JÚNIOR, D. L. **Geologia e aspectos metalogênicos do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO)**. Orientador: CHOUDHOURI, A. 101 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Departamento de Metalogênese e Geoquímica, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas. 1991.

MANCHERI, N. A.; SPRECHER, B.; BAILEY, G.; GE, J.; TUKKER, A. Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience. **Resources, Conservation and Recycling**, 142, p. 101-112, 2019.

MARION, C.; GRAMMATIKOPOULOS, T.; RUDINSKY, S.; LANGLOIS, R.; WILLIAMS, H.; CHU, P.; AWAIS, M.; GAUVIN, R.; ROWSON, N. A.; WATERS, K. E. A mineralogical investigation into the pre-concentration of the Nechalacho deposit by gravity separation. **Minerals Engineering**, 121, p. 1-13, 2018.

MARION, C.; LI, R.; WATERS, K. E. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation. **Adv Colloid Interface Sci**, 279, p. 102142, May 2020.

MCLENNAN, S. M. Geology, geochemistry, and natural abundances of the rare earth elements. *In*: ATWOOD, D. A. (Ed.). **The rare earth elements: fundamentals and applications**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2012.

MERRIMAN, K. M. G. F. W. D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. **Natural Resources Research**, 27, n. 2, p. 16, 2018.

MILANEZI, B. P. Projeto terras raras: histórico e potenciais (CMOC). Catalão / GO: CMOC 2021.

MINERAÇÃO, A. N. D. **Sumário Mineral 2017**. 201 p. Brasília: ANM, 2019.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. **Mineralogical Magazine**, 80, n. 1, p. 14, 2016.

MONTE, M. B. D. M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. *In*: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A., (Ed.). **Tratamento de Minérios**. cap. 10, p. 965. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MORAES, L. G. D.; CORRÊA, R. T.; SILVA, A. B. D.; MATOS, D. R. Investigação magnetométrica do lineamento azimute 125°. : CPRM - Serviço Geológico do Brasil. 3: 32 p. 2021.

MORAES ROCHA, L. G. D.; PIRES, A. C. B.; CARMELO, A. C.; ARAÚJO FILHO, J. O. D. Geophysical characterization of the Azimuth 125° lineament with aeromagnetic data: Contributions to the geology of central Brazil. **Precambrian Research**, 249, p. 273-287, 2014.

MOUSTAFA, M. I.; ABDELFAH, N. A. Physical and Chemical Beneficiation of the Egyptian Beach Monazite. **Resource Geology**, 60, n. 3, p. 288-299, 2010.

NASCIMENTO, E. L. C. D.; BROD, J. A.; ARAUJO, I. M. C. D. P.; SANTOS, R. V.; MACHADO, S. A. M.; SARTORATO, G. B.; EUZÉBIO, I. A. B. Geology, mineralogy and geochemistry of the Morro Preto Alkaline-carbonatite complex, Goiás, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, 126, 2023.

NAYAK, A.; JENA, M. S.; MANDRE, N. R. Application of Enhanced Gravity Separators for Fine Particle Processing: An Overview. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 7, n. 2, p. 315-339, 2021.

NDLOVU, B.; FARROKHPAY, S.; BRADSHAW, D. The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, 125, p. 149-156, 2013.

NEARY, C. R.; HIGHLEY, D. E. The Economic Importance of the Rare Earth Elements. *In*: HENDERSON, P. (Ed.). **Developments in Geochemistry**. v. 2, cap. 12, p. 423–466. (Rare Earth Element Geochemistry). Elsevier, 1984.

NEUMANN, R. **Caracterização tecnológica dos potenciais minérios de terras raras de Catalão I, GO**. Orientador: VALARELLI, J. V. 204 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

NIE, W.; FANG, J.; WEN, S.; FENG, Q.; HE, Y.; YANG, X. Estimation and Improvement of Recovery of Low Grade Copper Oxide Using Sulfide Activation Flotation Method Based on GA–BPNN. **Processes**, 9, n. 4, 2021.

NORGREN, A.; ANDERSON, C. Recovery of Rare Earth Oxides from Flotation Concentrates of Bastnaesite Ore by Ultra-Fine Centrifugal Concentration. **Metals**, 11, n. 9, 2021.

OLIVEIRA, Í. L.; BROD, J. A.; CORDEIRO, P. F. O.; DANTAS, E. L. *et al.* Insights into the late-stage differentiation processes of the Catalão I carbonatite complex in Brazil: New Sr–Nd and C–O isotopic data in minerals from niobium ores. **Lithos**, 274-275, p. 214-224, 2017.

OLIVEIRA, M. L. M. D.; AQUINO, J. A. D. Amostragem. *In*: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A., (Ed.). **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais** Rio de Janeiro: CETEM - MCT, 2007.

PALMIERI, M. **Modelo geológico e avaliação de recursos minerais do depósito de nióbio Morro do Padre, complexo alcalino-carbonatítico Catalão II, GO**. Orientador: BROD, J. A. 111 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília - UNB, Brasília/DF, 2011.

PAVEZ, O.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate on to rare-earth minerals. **Minerals Engineering**, 9, n. 3, p. 10, 1996.

PAVEZ, O.; PERES, A. E. C. Bench scale flotation of a brazilian monazite ore. **Minerals Engineering**, 7, n. 12, p. 4, 1994.

PECINA, E. T.; URIBE, A.; NAVA, F.; FINCH, J. A. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. **Minerals Engineering**, 19, n. 2, p. 172-179, 2006.

PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C. Flotation concentration of a xenotime pre-concentrate. **Minerals Engineering**, 10, n. 11, p. 5, 1997.

POPOVIĆ, A.; MANOJLOVIĆ, V.; ADNADJEVIĆ, B.; PETROVIĆ, J.; KAMBEROVIĆ, Ž.; RANITOVIĆ, M. Recovery of Rare-Earth Elements from Printed Circuit Boards by Vacuum Pyrolysis and Multiple Electrostatic Separation. **Processes**, 10, n. 6, 2022.

PUBCHEM. **Salicylhydroxamic acid**. Compound Summary, National Center for Biotechnology Information, p. Estrutura molecular do ácido salicil hidroxâmico. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Salicylhydroxamic-acid>. Acesso em: 29.09.23

QI, D. Extraction of Rare Earths From RE Concentrates. *In: Hydrometallurgy of Rare Earths*, p. 1-185, 2018.

QIU, H.; WU, B.; DENG, J.; SUN, X.; HU, M.; CAI, J.; ZHENG, C. The effect of collectors on froth stability of frother: atomic-scale study by experiments and molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, 364, 2022.

RAHMAN, R. M.; ATA, S.; JAMESON, G. J. Study of froth behaviour in a controlled plant environment – Part 2: Effect of collector and frother concentration. **Minerals Engineering**, 81, p. 161-166, 2015.

RAO, S. R. **Surface chemistry of froth flotation - Volume 1: Fundamentals**. Springer, 2004.

REN, J.; LU, S.; SONG, S.; NIU, J. A new collector for rare earth mineral flotation. **Minerals Engineering**, 10, n. 12, p. 10, 1997.

REN, J.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A.; LU, S. Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant. **International Journal of Mineral Processing**, n. 59, p. 9, 2000.

RESEARCH, G. V. **Permanent Magnets Market Size, Share & Trends Analysis Report By Material (Ferrite, NdFeB), By Application (Consumer Goods & Electronics, Energy), By Region (Europe, Asia Pacific), And Segment Forecasts, 2022 - 2030**. 2022.

RIBEIRO, C. C. **Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO**. 2008. 473 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.

ROCHA, T. W. P. **Utilização do óleo da castanha de macaúba como coletor na microflotação da apatita**. Orientador: SILVA, A. C. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional, Universidade Federal de Goiás, Catalão / GO.

RODRIGUES, I. N. N.; SILVA, A. C.; ARAÚJO, F. D. S. D. D.; SILVA, E. M. S. **Ensaio de flotação de ETR com amostras de rocha fosfática da Mosaic Fertilizantes**. UFCAT. Catalão/GO, p. 19. 2023.

SALATIC, D.; MOISET, P. Separation by flotation of monazite from columbite-tantalite. **Rev de l'Industrie Minerale**, 51, n. 12, 1969.

SANT'AGOSTINO, L. M. **Caracterização tecnológica de um depósito mineral - um estudo de caso: o nióbio de Catalão I / GO**. Orientador: KAHN, H. 245 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

SANTANA, I. V.; BOTELHO, N. F. REE residence, behaviour and recovery from a weathering profile related to the Serra Dourada Granite, Goiás/Tocantins States, Brazil. **Ore Geology Reviews**, 143, 2022.

SANTANA, I. V.; WALL, F.; BOTELHO, N. F. Occurrence and behavior of monazite-(Ce) and xenotime-(Y) in detrital and saprolitic environments related to the Serra Dourada granite, Goiás/Tocantins State, Brazil: Potential for REE deposits. **Journal of Geochemical Exploration**, 155, p. 1-13, 2015.

SEITZ, F.; TURNBULL, D.; EHRENREICH, H. Solid state physics, advances in research and applications. **Academic Press Inc**, 21, 1968.

SHEN, Z. **Principles and technologies of flotation machines**. 487 p. (Springer Tracts in Mechanical Engineering. 978-981-16-0331-0. Springer, 2021.

SILVA, A. C.; GOLDMANN, D. **Development of a production chain for rare earth elements from tailings of the ultramafic carbonatite complex Catalão/Goiás**. Catalão: Universidade Federal de Catalão: 24 p. 2020.

SILVA, L. A. **Análise técnico-econômico da mistura das farinhas de milho, milheto e sorgo como depressor de nióbio na flotação de carbonatos**. Orientador: SILVA, A. C. e SILVA, E. M. S. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Gestão Organizacional, Universidade Federal de Catalão, Catalão/GO, 2021.

SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; ARAÚJO, F. S. D. **Relatório Técnico: Projeto PCH - Produção de ETR e Nb**. MINPROTECH: Mining and Processing Technology, p. 164. 2021.

SILVA, G. P. **Caracterização mineralógica do minério carbonatítico de elementos terras raras de Catalão I**. Orientador: ÁVILA, D. C. A. e ALVES, D. R. N. D. F. E. A. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) (Graduação) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro / RJ, 2019.

SILVA, J. P. P. D. **Investigação dos fatores e suas interações na floculação de quartzo ultrafino e nas características dos flocos** Orientador: PERES, A. E. C. 105 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2022.

SIME, M. F. **Surface chemistry and modelling of salicyl hydroxamic acid adsorption at surface of rare earths oxides, carbonates and phosphates**. Orientador: YOUNG, C. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Metallurgical and Mineral Processing Engineering, Montana Technological University, Montana, 2018.

SIME, M.; DAS, A.; GALT, G.; HOPE, G. YOUNG, C. **Studies on the nature of salicyl hydroxamate adsorption at the surface of neodymium oxide**. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40, n. 10, p. 1488-1498, 2019.

SOUSA, D. N. **Avaliação do uso da farinha e amido de milheto como depressores na flotação de minerais**. Orientador: SILVA, A. C. e SILVA, M. E. S. 138 f. Tese (Doutorado) -

Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Catalão, Catalão/GO, 2019.

SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production, and Perspectives. **Química Nova**, 37, n. 4, 2014.

SU, L.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Role of oily bubbles in enhancing bitumen flotation. **Minerals Engineering**, 19, n. 6-8, p. 641-650, 2006.

SZABADVÁRY, F. The history of the discovery and separation of the rare earths. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. JR., K. A. G. e EYRING, L. : Elsevier Science Publishers, 1988.

TAKEHARA, L.; SILVEIRA, F. V.; SANTOS, R. V. Potentiality of rare earth elements in Brazil. In: LIMA, I. B. D. e LEAL FILHO, W. (Ed.). **Rare Earths Industry Technological, Economic, and Environmental Implications**: Elsevier, 2016.

TASSINARI, M. M. L.; KAHN, H.; RATTI, G. Process mineralogy studies of Corrego do Garimpo REE ore, Catalão-I alkaline complex, Goiás, Brazil. **Minerals Engineering**, 14, n. 12, p. 9, 2001.

TIAN, M.; GAO, Z.; JI, B.; FAN, R.; LIU, R.; PAN, C.; WEI, S.; YUEHUA, H. **Selective Flotation of Cassiterite from Calcite with Salicylhydroxamic Acid Collector and Carboxymethyl Cellulose Depressant**. *Minerals*, 8, n. 8, 2018.

THOMPSON, R. N.; SMITH, P. M.; GIBSON, S.; MATTEY, D. P.; DICKIN, A. P. Ankerite carbonatite from Swartbooisdrif, Namibia: the first evidence for magmatic ferrocarnatite. **Contrib. Mineral. Petrol.**, 143, p. 18, 2002.

USGS. **Mineral commodity summaries 2021**. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey. 200 p., 2021.

VALARELLI, J. V. **O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO**. 104 f. Concurso de Livre-Docência em Mineralogia - Instituto de Geociências e Astronomia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1971.

GOSEN, B. S.; VERPLANCK, P. L.; SEAL II, R. R.; LONG, K. R.; GAMBOJI, J. **Rare-Earth Elements**. p. 31. 2017.

VIEIRA, C. C.; BOTELHO, N. F.; GARNIER, J. Geochemical and mineralogical characteristics of REEY occurrences in the Mocambo Granitic Massif tin-bearing A-type granite, central Brazil, and its potential for ion-adsorption-type REEY mineralization. **Ore Geology Reviews**, 105, p. 467-486, 2019.

WANG, J.; GUO, M.; LIU, M.; WEI, X. Long-term outlook for global rare earth production. **Resources Policy**, 65, 2020.

WANG, J.; ZU, P.; YI, S.; CAO, Z. Preconcentration of Iron, Rare Earth, and Fluorite from Bayan Obo Ore Using Superconducting Magnetic Separation. **Mining, Metallurgy & Exploration**, 38, n. 2, p. 701-712, 2020.

WANG, M.; XIONG, W.; XIAO, J.; GUO, Y.; DENG, J.; CHEN, D.; OUYANG, A.; LEI, M.; ZHANG, L. Selective Adsorption of Sodium Silicate on the Surface of Bastnaesite and Fluorite in Salicylhydroxamic Acid System under Alkaline Conditions. **Minerals**, 13, n. 1, 2022.

WANG, X.; LEI, Y.; GE, J.; WU, S. Production forecast of China's rare earths based on the Generalized Weng model and policy recommendations. **Resources Policy**, n. 43, p. 8, 2015.

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology**. Eighth Edition ed. Butterworth-Heinemann, 2016.

XIA, L.; HART, B.; DOUGLAS, K. The role of citric acid in the flotation separation of rare earth from the silicates. **Minerals Engineering**, n. 74, p. 7, 2015.

XIONG, W.; DENG, J.; CHEN, B.; DENG, S.; WEI, D. Flotation-magnetic separation for the beneficiation of rare earth ores. **Minerals Engineering**, 119, p. 49-56, 2018.

XIONG, W.; DENG, J.; ZHAO, K.; WANG, W.; WANG, Y.; WEI, D. Bastnaesite, Barite, and Calcite Flotation Behaviors with Salicylhydroxamic Acid as the Collector. **Minerals**, 10, n. 3, 2020.

YANG, X. J.; LIN, A.; LI, X.-L.; WU, Y.; ZHOU, W.; CHEN, Z. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. **Environmental Development**, 8, p. 131-136, 2013.

ZAPATA, A. M.; BOTELHO, N. F. Mineralogical and geochemical characterization of rare-earth occurrences in the Serra do Mendes massif, Goiás, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, 188, p. 398-412, 2018.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. Rare earth beneficiation and hydrometallurgical processing. *In: Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*: Springer International Publishing, 2016.

ZHANG, W.; HONAKER, R. Q. Flotation of monazite in the presence of calcite part II: Enhanced separation performance using sodium silicate and EDTA. **Minerals Engineering**, 127, p. 318-328, 2018.

ZHENG, X. P.; LIN, H. K. Mineralogy and flotation of rare earth bearing barium fluorophlogopite. **Minerals Engineering**, 7, n. 12, p. 9, 1994.

ZHOU, B.; LI, Z.; CHEN, C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. **Minerals**, 7, n. 11, 2017.

ZHOU, L.; GE, J. Estimating the environmental cost of mixed rare earth production with willingness to pay: A case study in Baotou, China. **The Extractive Industries and Society**, n. 8, p. 15, 2021.