



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JAQUELYNNE CÁSSIA DE AMORIM

**POTENCIAL GEOLÓGICO E MINERAL DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NA
PARAÍBA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.**

JOÃO PESSOA - PB
2022

JAQUELYNNE CÁSSIA DE AMORIM

**POTENCIAL GEOLÓGICO E MINERAL DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NA
PARAÍBA: CARACTERIZACAO FÍSICA E QUÍMICA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

JOÃO PESSOA
2022

JAQUELYNNE CÁSSIA DE AMORIM

**POTENCIAL GEOLÓGICO E MINERAL DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NA
PARAÍBA: Caracterização física e química.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como requisito exigido para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em: 09 de março de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira– PPGEQ/CT/UFPB
(Orientadora)

Dra. Clediana Dantas Calixto – DEQ /CT/UFPB
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva– PPGEQ/CT/UFPB
(Examinador Externo)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A524p Amorim, Jaquelynne Cássia de.

Potencial geológico e mineral de elementos terras
raras na Paraíba : caracterização física e química. /
Jaquelynne Cássia de Amorim. - João Pessoa, 2022.
96 f. : il.

Orientação: Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Monazita. 2. Ilmenita - Rejeito. 3. Minerais -
Composição química. 4. Minerais - Composição física. I.
Ferreira, Andrea Lopes de Oliveira. II. Título.

UFPB/BC

CDU 553.493.6(043)

Dedico este trabalho à minha avó Maria (in memorian), eterna e grande inspiração da minha vida. À minha educação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por estar presente em todos os momentos da minha vida, me dando forças e proteção durante toda a minha caminhada. Deus esteve presente em cada instante dessa batalha que Ele me concedeu. Ele me deu esse presente, que é seguir estudando, e Ele me honrou a cada segundo. Sempre me fazendo perceber que objetivos como este são perfeitamente possíveis, para aqueles que nele creem e se dedicam para atingi-los.

Certamente tenho que agradecer a família que Deus me concedeu em João Pessoa, que me acolheu em sua casa com todo carinho e amor. Dona Simone e Jordanna, vocês estarão sempre em minhas orações e minha eterna gratidão, sem a ajuda de vocês, essa etapa da minha vida se tornaria muito mais difícil e digo, sem medo de errar, talvez impossível.

A minha orientadora, Professora Andrea Lopes de Oliveira Ferreira, por ter me apoiado nas mais diversas situações ao longo do mestrado. Por ter tomado para si a responsabilidade de me orientar e ajudar. E mesmo com seu tempo escasso, encontrou uma maneira de me atender e auxiliar.

Aos professores e funcionários dos mais diversos laboratórios que recorri nesse período pandêmico, foram tempos difíceis para todos. Agradeço em especial ao Lacom – UFPB, LAMEA – UFCG e LOU – UFPB, pela amizade, respeito e competência incontestáveis.

Aos amigos e família que tornaram esse período mais leve e possível, pela contribuição diária para a construção desse trabalho. Nunca me negaram apoio e ajuda.

A minha dedicadíssima mãe por sempre incentivar seguir nosso caminho com dedicação e felicidade, embora a jornada se torne difícil. Meus irmãos sabem disso.

A todos que me auxiliaram de alguma forma no desenvolvimento desta dissertação, meu muito obrigado.

“O jogador conhece o jogo pela regra
Não sabe tu que eu já tirei leite de pedra?
Só pra te ver sorrir, pra mim não chorar (...)
Só que eu me nasci entre o velame e a macambira
Quem é você pra derramar meu mungunzá?”
Petrúcio Amorim.

RESUMO

A monazita é um mineral fosfatado de terras-raras leves [(ETL)PO₄] que ocorre associado ao minério de titânio. Os elementos de terras raras (ETR) formam o grupo dos compostos lantanídeos, elementos estes que desempenham um papel enorme no crescimento econômico mundial e no mercado de tecnologia moderna. Este recurso tecnológico, as terras raras, está amplamente distribuído em todo o mundo, mas a China detém o monopólio sobre ele. A demanda global por ETR levou a China - o "principal produtor de ETR" - a limitar suas quotas de exportação, reduzindo assim a oferta de ETR. Devido o esgotamento da disponibilidade de ETR, outros países começaram a procurar fontes alternativas e adicionais de ETR. O Brasil possui um importante papel, pois dispõe de grande escala de depósitos exploráveis, entretanto, se produz e consome pouco desses insumos por falta de tecnologia apropriada. Diante desse cenário, vem sendo realizados diversos estudos para aumentar a exploração e produção destes no país. São considerados três principais minerais para que a extração dos ETR seja justificável: o mineral monazita, que é o objetivo deste estudo, a bastnasita e o xenotime. Este trabalho tem como objetivo coletar dados sobre a composição química, microestrutural e as fases minerais do rejeito do concentrado do mineral ilmenita. Neste trabalho foram realizadas análises granulométricas e químicas. Portanto, foi desempenhado um estudo de caracterização usando as técnicas de DRx, fluorescência de Raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), essa última análise, observou os detalhes morfológicos na superfície da amostra, já a composição e a identificação das fases minerais foram estudadas por FRx e DRx. A amostra foi classificada em quatro classes de tamanhos: faixa de tamanho de 0,595mm, tamanho 0,420mm, tamanho 0,297mm e tamanho 0,210mm. A análise de fluorescência de Raios X confirmou a presença de óxidos de Si, Al, Fe, Ti e traços de óxidos de terras raras: OTR (Ce, La e Nd). Os resultados por DRx revelaram, sobretudo, a presença de quartzo, que, como esperado, é caracterizado como o mineral de ganga. Além disso, a análise identificou vestígios das fases de monazita ((Ce, La, Nd, Th (PO₄))). Isto se deve ao fato de qual fase do beneficiamento mineral foi feita a coleta e análise da matéria-prima. Traços de Si, Al, Fe, Ti, Ca, K também foram confirmados pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Para reduzir o aumento dos custos de beneficiamento da mineração, é necessária uma análise mineralógica preliminar para extrair o ETR de forma eficiente.

Palavras-chave: rejeitos; monazita; composição química; composição física.

ABSTRACT

Monazite is a phosphate light rare earth mineral $[(REEL)PO_4]$ which occurs in association with titanium ore. Rare earth elements (REE) form the group of lanthanide compounds, elements that play a huge role in global economic growth and the modern technology market. This technological resource, the rare earths, is widely distributed throughout the world, but China has a monopoly on it. The global demand for REE has led China - the "leading producer of REE" - to limit its export quotas, thus reducing the supply of REE. Due to the depleting availability of RE, other countries have started to look for alternative and additional sources of REE. The Brazil has an important role to play, since it has a large scale of exploitable deposits. However, little of these inputs is produced and consumed due to a lack of appropriate technology. Given this scenario, several studies have been conducted to increase the exploration and production of these in the country. Three main minerals are considered for REE element extraction to be feasible: the monazite mineral, which is the objective of this study, bastnasite and xenotime. The work aims to collect data information on the chemical composition, microstructure e the crystal phases of the ilmenite ore concentrate tailings. In this work the chemical and mineralogical characterization was performed. Therefore, a characterization study was performed using XRD techniques, X Ray fluorescence and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive X Ray spectroscopy (EDS), this last analysis has seen noted the morphological details on the surface of the sample, and the other hand the composition and the identify mineral phases were studied by FRx and DRx. The sample was classified into four size classes: range of size 0.595mm, size 0.420mm, size 0.297mm and size 0.210mm. The XRF analysis confirmed the presence of Si, Al, Fe, Ti oxides and rare earth oxides typescripts: REO's (Ce, La and Nd). The XRD results revealed the presence of quartz, most of all, which as expected, then, is characterized as the gangue mineral. Moreover, the XDR analysis identified traces of monazite phases ((Ce, La, Nd, Th (PO_4))). This is due to the fact in which stage of mineral processing the raw material was collected and analyzed. Traces of Si, Al, Fe, Ti, Ca, K were also confirmed by SEM elemental mapping. To reduce the increase in mining beneficiation costs, a preliminary mineralogical analysis is needed to mine the RTS efficiently.

Keywords: tailings; monazite; chemical composition; physical composition

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior	17
Figura 2 -	Tabela periódica de elementos com destaque aos ETR	18
Figura 3 -	(a) Alguns dos fundamentais aproveitamentos das TR, com seus relativos percentuais de utilização (em termos de volume total) e (b) percentuais de produção de TR pelos os mais distintos países.	19
Figura 4 -	Mapa com a distribuição mundial de depósitos de TR	25
Figura 5 -	Localização dos principais depósitos de plácers marinho do mundo (em vermelho), com destaque para o Brasil	40
Figura 6 -	Draga “APOENA” utilizada na exploração de ilmenita na Mina Guajú	45
Figura 7 -	Planta Flutuante de Concentração da Mina Guajú	46
Figura 8 -	Pilha de Concentrado	47
Figura 9 -	Fluxograma concentração dos minerais de interesse e monazita da Mina Guajú	51
Figura 10 -	Localização da Mina Guajú	52
Figura 11 -	Frente de lavra	53
Figura 12 -	Porção da amostra retirada da pilha de rejeito da PFC da mina Guajú.	55
Figura 13 -	Demonstração do quarteamento da amostra	55
Figura 14 -	Moinho de uma bola com câmara fechada de bancada	56
Figura 15 -	Agitador eletromagnético de peneiras	57
Figura 16 -	Equipamento para realizar análises de MEV-EDS	59
Figura 17 -	Amostra sendo fixada no porta-amostra e recoberta com filme de Au. A) Equipamento para metalização do material; B) Amostra fixa no porta-amostra e metalizada e C) Aproximação da amostra metalizada	60
Figura 18 -	Gráfico da distribuição de partículas	62
Figura 19 -	Difratogramas de produtos do processo de beneficiamento: a) Difratograma de uma amostra proveniente do rejeito da pre-concentração do minério de titânio. b) Difratograma de amostra originaria da alimentação do planta de beneficiamento principal. Q: Quartzo; M: Monazita; I: Ilmenita; Z: Zirconita e U: Moscovita	66
Figura 20 -	Difratograma referente a amostra do rejeito da pré-concentração do minério de titânio	67
Figura 21 -	Exemplo de Difratograma para amostras de material contendo monazita	67
Figura 22 -	Resultados da análise de FRx da amostra	69
Figura 23 -	Micrografia (MEV 50x e 100x) mostrando a morfologia dos grãos.	71

Figura 24 -	Micrografia (MEV 50x e 100x) exibindo a morfologia da superfície, especificando a área amplificada	71
Figura 25 -	Análise complementar de EDS da superfície dos grãos do rejeito.	72
Figura 26 -	Micrografia (MEV 300x (d) e 500x (e) (f)) mostrando a morfologia da superfície densa dos grãos	73
Figura 27 -	Micrografia (MEV 1000x) mostrando a morfologia com aspecto poroso das partículas	74
Figura 28 -	Micrografia (MEV 3000x e 5000x) mostrando a morfologia da superfície densa dos grãos	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição media (percentuais em massa) da monazita da costa brasileira (Ce, La, Nd, Th) PO ₄ em termos de óxidos de ETR e demais componentes	29
Tabela 2 -	Alguns dos principais minerais portadores de terras raras	32
Tabela 3 -	Distribuição eletrônica dos ETR	33
Tabela 4 -	Propriedades magnéticas e condutoras dos minerais, em sua maioria, envolvidos no processo de concentração	48
Tabela 5 -	Produção diária da SMU	48
Tabela 6 -	Produção diária da VSI	50
Tabela 7 -	Composição Mineralógica do Concentrado de ilmenita	50
Tabela 8 -	Distribuição do tamanho de partícula	63
Tabela 9 -	FRx da amostra com fração de tamanho de partícula de ~200 malhas	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Tipos de depósitos de terras raras/número de ocorrências documentadas/	23
	características/ principais exemplos	24

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANM	Agência Nacional de Mineração
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CETEM	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
Codemge	Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais
CT	Centro de Tecnologia
CTRN	Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
DEngM	Departamento de Engenharia de Materiais
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral (antigo)
DQE	Departamento de Engenharia Química
Dr	Doutor
Dra	Doutora
DRx	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
ETR	Elementos Terras Raras
ETRL	Elementos Terras Raras Leves
ETRP	Elementos Terras Raras Pesadas
FRx	Fluorescência de Raios X
ICDD	International Centre for Diffraction Data
INB	Indústrias Nucleares Brasileiras
IPT	Instituto de Tecnologia do Estado de São Paulo
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LabFab	Laboratório Fábrica de Ímãs Permanentes
LACOM	Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais
LAQ	Laboratório de Análises Químicas
LOU	Laboratório de Operações Unitárias
MbAC	MbAC Fertilizantes

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
NBR	Norma Brasileira
OETR	Óxidos de Elementos Terras Raras
ORQUIMA	Cartas das Indústrias Químicas Reunidas SA
OTR	Óxidos de Terras Raras
PB	Paraíba
PFC	Planta Flutuante de Concentração
Prof	Professor
Prof ^a	Professora
SMU	Separação Magnética Úmida
TR	Terras Raras
TRL	Terras Raras Leves
TRP	Terras Raras Pesadas
UAEC	Unidade Acadêmica de Engenharia Civil
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UPRA	Usina da Praia do Prado
USP	Universidade de São Paulo
VSI	Via Seca Ilmenita
VSZ	Via Seca Zirconita
VUZ	Via Úmida Zirconita

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS	16
3.2 OCORRÊNCIA GEOLÓGICA - DEPÓSITOS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS	20
3.2.1 Depósitos de Terras Raras no Mundo e no Brasil	21
3.2.2 Depósitos da China	26
3.3 QUÍMICA DAS TERRAS RARAS	32
3.3.1 Configuração eletrônica	33
3.3.2 Basicidade	36
3.3.3 Reatividade dos ETR	37
3.4 TECNOLOGIAS APLICADAS PARA A SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS	38
3.5 EXPLORAÇÃO DE ILMENITA NO ESTADO DA PARAÍBA	39
3.6. A ILMENITA	39
3.7 A MONAZITA	41
3.8 A MINA GUAJÚ: JAZIDA	42
3.9 BENEFICIAMENTO DA MONAZITA EM DEPÓSITOS INCONSOLIDADOS	44
3.9.1 Operação Na Mina Guajú	44
3.9.2 Processo de beneficiamento que ocorre na Mina Guajú: método de concentração da ilmenita.	45
3.9.3 Separação Magnética Úmida – SMU	48
3.9.4 Via Seca Ilmenita	48
4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL QUE FORNECEU O MATERIAL DE ESTUDO	52
4.2 MATERIAIS	53
4.3 PREPARAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS	54
4.4 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	56
4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRx)	57
4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	57
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	61
5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA	65
5.2.1 – Resultados da análise por Difração de raios-X	65
5.2.2 – Resultados da análise por Fluorescência de raios X (FrX)	68
5.2.3 – Resultados da análise realizada por microscopia eletrônica de varredura.	70
6. CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) constituem um grupo de 15 elementos nomeados de lantanídeos, que possuem propriedades físicas e químicas fortemente análogas, se juntam a série desses elementos, o escândio e o ítrio, por apresentarem propriedades químicas e distribuição eletrônica muito parecidas ao grupo. Antoniassi (2017) destacou que a denominação “terras raras” está relacionada ao aspecto terroso dos seus óxidos insolúveis – “terras” e à suposição de que seriam escassos na natureza – “raras”. Entretanto, o termo “raras” está mais associado ao fato da dificuldade de encontrá-los com alto grau de pureza e tecnologia acessível para a sua concentração, e assim, justifique explorá-los. Em vista disso, a *United States Environmental Protection Agency* (2012) afirmou que devido a complexidade dos processos metalúrgicos necessários para isolar as espécies individualmente e a tecnologia precoce impede a evolução da produção da *commodity*.

Este conjunto de elementos se tornou indispensável ao processo de crescimento econômico mundial e do mercado de novas tecnologias de processos de separação. As TR são constituintes significativos dos muitos materiais avançados, particularmente nos setores de engenharia e energia renováveis. Os ETR são amplamente disseminados em todo o mundo, na superfície da crosta terrestre, e tem a China como país dominante desse mercado, controlando aproximadamente 95% da venda mundial (CHEN, 2001; LEVKOWITZ e BEAUCHAMP-MUSTAFAGA, 2010). Embora esses elementos estejam distribuídos de maneira extensa na superfície terrestre, as tecnologias de concentração dessas matérias-primas ainda são limitantes, e como a China conseguiu avançar nesse nicho tecnológico, asseguraram a dominância desse mercado. Durante os últimos 20 anos, a China tem sido um importante agente na mineração e produção de ETR (MASSARI e RUBERTI, 2013), além disso, de acordo com os dados explorados pela agência de pesquisa “*BRITISH GEOLOGICAL*”, em 2011, com demanda e oferta instável para este recurso tecnológico, outras nações cresceram de todo modo dependentes de suas exportações. Em consequência, as minas de TR, ao redor do mundo, encerraram suas atividades, devido ao fato de não conseguirem competir com os custos reduzidos de produção da China (CHARALAMPIDES e VATALIS, 2015). A produção global de ETR é, portanto, altamente monopolizada pela China (WÜBBEKE, 2013).

Os elementos terras raras são, em geral, subdivididas em grupos denominados “terras raras leves” (TRL) e “terras raras pesadas” (TRP), em razão do aumento contínuo ou crescente do número atômico (IUPAC, 2005; SOUZA FILHO e SERRA, 2014). O grupo dos elementos

TRL são em regra formados por: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm) e Európio (Eu); e o conjunto dos elementos TRP é composto por: Gadolínio (Gd), Tértio (Tb), Disprósio (Dy), Holmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu). Esses elementos são vistos em mais de 270 minerais acessórios, os quais são minerais associados a outros minerais, em depósitos, ocorrências geológicas, do tipo primários e secundários (SADEGHI et al., 2013, RAMOS et al., 2016). Essa divisão para o tipo de depósito geológico é importante, pois o tratamento mineral para a recuperação desses elementos deve ser direcionado a cada elemento individualmente. Outro fator que pode facilitar a separação é a característica de alguns elementos oxidarem e outros reduzirem mais facilmente (RITCEY, 2006).

A separação e recuperação dos elementos terras raras sempre foi um desafio para muitos pesquisadores durante muitas décadas. A dificuldade na separação desses elementos está no fato deles possuírem propriedades químicas muito similares. No início, a separação era feita por recristalizações e precipitações sucessivas. No entanto, o método de extração por solvente vem demonstrando melhor desempenho para realizar a recuperação dos ETR. A mineralogia e a lixiviabilidade do elemento/depósito geológico, através de testes metalúrgicos/hidrometalúrgicos, tem impacto significativo na viabilidade econômica para justificar a exploração de ETR (BALARAM, 2018).

Nos dias atuais, de acordo com autores Loureiro e Santos (2013) as TR são igualmente cada vez mais utilizadas nas indústrias ligadas à energia limpa e tecnologia de engenharia. Desse modo, conduzindo uma procura crescente por esses elementos. Acerca da problemática sustentável demonstrada nos últimos tempos, as ditas “*indústrias verdes*” pesquisam as TR para o desenvolvimento de carros híbridos, motores elétricos, turbinas eólicas, tornando as TR um insumo indispensável e estratégico.

Dados do ano de 2015, avaliados pelo Serviço Geológico dos Estado Unidos, mostraram que os depósitos globais de ETR foram estimados em aproximadamente 130 milhões de toneladas em 2014. Em 2018, os depósitos em torno do mundo de metais de terras raras foram aferidos em análise realizada pelo mesmo instituto de pesquisa, contabilizando 120 milhões de toneladas, das quais a China detém 37% das reservas. Consequentemente devido as tantas funcionalidades desses elementos, se tem um acentuado crescimento do consumo dos ETR, esgotando algumas reservas e ou pela limitação da recuperação desses elementos, que são utilizados

nas novas tecnologias de energia renovável e equipamentos (FRANZOI, 2019). Todavia, afetando o mercado global de terras-raras, a produção/reservas desses elementos não é o bastante para suas demandas (KUMARI et al., 2015). Ainda de acordo com o levantamento realizado pelo o Serviço Geológico dos Estados Unidos, os países Brasil e Vietnã completam juntos mais uma posição expressiva no “*ranking*” dos países com maior exploração dos elementos terras raras, tendo a segunda posição com 22 milhões de toneladas cada, seguidos pela Rússia em terceiro lugar com 18 milhões. Contudo, desde o ano de 2010, a China, nação com a maior fonte mundial de OTR, impôs restrições comerciais, limitando as suas exportações anuais, obrigando os governos e a indústria mineral mundial a procurar fontes alternativas para satisfazer a demanda (ANTONIASSI, 2017). De acordo com alguns estudos realizados por McLeod e Krekeler (2017) as reservas mundiais de ETR só serão suficientes para as nossas necessidades habituais nos próximos 2500 anos.

Em resposta a esse cenário, no Brasil, em 2013, ocorreu uma grande mobilização entre instituições de ensino superior federal com o Ministério de Minas e Energia (MME), somando forças com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), e as Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) que resultou na incorporação das TR no Plano Nacional de mineração 2030, como prioridade no mercado brasileiro para os próximos 20 anos (FARIA, 2013).

Neste ano de 2021, foi realizado pelo CETEM o V Encontro Brasileiro de Terras Raras, de forma remota, juntamente com parcerias de empresas nacionais, instituições governamentais e Universidades, como CBMM, ANM e USP, respectivamente, com o objetivo de descrever o cenário atual de perspectivas tecnológicas e comerciais para a ascensão da cadeia produtiva das TR. Ainda nesse mesmo ano de 2021, as maiores movimentações de impacto no mercado brasileiro para a exploração de ETR no Brasil são da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e MbAC, ambas em Araxá-MG e Mineração Serra Verde em Minaçu-GO, com inventivos marcantes em pesquisa e tecnologia.

Todavia, segundo o autor Lapido-Loureiro (2013) outras reservas de ETR no país são poderosas fontes para a exploração por conterem depósitos volumosos com alto teor de concentração de TR. Por exemplo, os minérios de Catalão - GO e São Gonçalo do Sapucaí-MG, o concentrado de xenotímio de Pitinga-AM e o depósito do Morro do Ferro em Poços de Caldas-MG, porém são depósitos diferentes dos encontrados na Paraíba. Os depósitos de TR encontrados nos estados de Goiás, Minas Gerais e Amapá são de origem geológica de pegmatitos e carbonatitos.

Têm sido implantados, tanto por órgãos governamentais quanto por mineradoras, estudos de caracterização tecnológica para o entendimento das características inerentes dos minerais de interesse, buscando assim aprofundar seus conhecimentos sobre os recursos minerais associados às TR (ANTONIASSI, 2017). Portanto, é nessa argumentação ou justificativa que se levanta o presente estudo, visando construir conhecimento acerca dos bens minerais de ETR no território paraibano. Valorizando e buscando uma pesquisa bem incomum, pois o estímulo para conhecimento tecnológico e teórico sobre as terras raras é bem escasso no estado. Dessa forma, as informações acerca podem contribuir com as alternativas de exploração e em trabalhos futuros, possibilitar a recuperação das TR, apontando as probabilidades de aproveitamento e o não desperdício dos recursos naturais, com menores consequências ambientais, que são ações para que haja um desenvolvimento sustentável.

Este estudo visa ajudar a identificar um recurso adicional de ETR dentro do território paraibano, elaborando sua caracterização. Os depósitos de placers de praia no estado da Paraíba, na mina Guajú, são explorados e beneficiados a partir de minerais pesados (ou seja, ilmenita, zirconita, cianita, rutilo, etc). Entretanto, muito pouco trabalho tem sido realizado para avaliar os depósitos de placers de praia, em termos de extração de ETR a partir da monazita no estado da Paraíba e no Brasil. Como resultado da gênese do minério, os minerais pesados provenientes de depósitos de placer tem um potencial de concentração de ETR em sua composição.

Este trabalho de pesquisa envolve o uso da caracterização tecnológica dos minerais para o desenvolvimento de uma análise e investigação mineralógica de ETR a partir de uma jazida de placer de praia no estado paraibano, atualmente a mina, quase em estado de exaustão, realiza mineração de titânio.

2 OBJETIVOS

Caracterização química e mineralógica do minério de titânio da mina Guajú em busca de elementos terras raras (ETR) provenientes do mineral monazita, que ocorre associado ao minério de titânio, explorado pela mina citada.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar amostra de rejeito do minério de titânio com as técnicas de caracterização de Difração de raios-x;
- Caracterizar amostra de rejeito do minério de titânio com as técnicas de caracterização de Fluorescência de raios-x;
- Caracterizar amostra de rejeito do minério de titânio com as técnicas de caracterização de MEV- complementar com EDS;

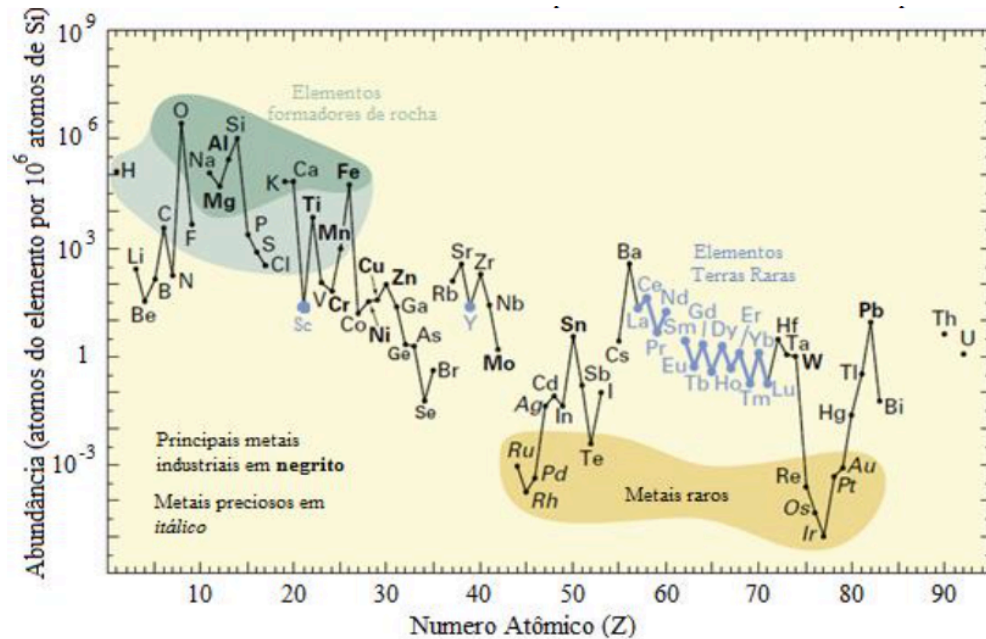
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os elementos de terras raras (TR) constituem o grupo com maior ocorrência química (Figura 1) da tabela periódica. Antoniassi (2017) acrescentou que as terras raras (TR) ou elementos de terras raras (ETR), REE na sigla em inglês, correspondem a um total de 15 elementos químicos denominados lantanídeos, aos quais se juntam o escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$), somando 17 elementos ao total, que possuem número atômico (Z) compreendido entre 57 (lantanio) e 71 (lutécio). Estes dois últimos elementos foram incluídos por apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes aos ETR, inclusive são reconhecidos pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como elementos TR. (LAPIDO-LOUREIRO, 1994; IUPAC, 2017). O ítrio é considerado do grupo dos ETR por possuir propriedades químicas e físicas muito semelhantes aos lantanídeos (VIERA, 1997). O escândio, embora não apresente um comportamento químico e físico de um ETR típico (lantanídeos), sua inserção nesse grupo é baseada nas suas propriedades químicas e ainda por ocorrer na natureza associado em minerais aos demais elementos do grupo (ALCÍDIO, 1994).

É uma matéria-prima que está se tornando cada vez mais importantes, como consequência do seu crescente uso na tecnologia moderna. Os ETR são bastante úteis em aplicações de alta tecnologia como ímãs permanentes e supercondutores (energia eólica) devido às suas propriedades únicas. Em virtude da complexidade dos processos de separação e concentração aplicados para esses elementos e a tecnologia prematura impede a evolução da produção desse bem mineral.

Figura 1- Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior



Fonte: Adaptado por Franzoi (2019) e Hexel, Hedrick e Orris (2005)

Em geral, os ETR podem ser divididos em elementos de terras-raras leves (ETRL) e elementos terras-raras pesados (ETRP). Na Figura 2 é destacada a localização dos elementos de terras raras na Tabela Periódica, as faixas de elementos com cor roxo claro e um pouco mais escuro: lantanídeos, escândio e ítrio. Os lantanídeos são ainda divididos entre leves (ETRL; ou “grupo do cério”), compreendendo números atômicos inferiores aos do gadolínio; e pesados (ETRP; ou “grupo do ítrio”), de acordo com o valor de seu número atômico, sendo que números atômicos superiores aos do európio ($Z=63$) são considerados pesados. Os ETRP são mais escassos e difíceis de processar quando comparados aos ETRL, o que os torna proporcionalmente mais valiosos (DNPM, 2014). O ítrio faz parte deste último grupo por apresentar propriedades químicas semelhantes, apesar de seu baixo peso atômico. O cério é o ETR mais abundante, enquanto o promécio é o ETR mais raro. (KOLTUN e THARUMARAJAH, 2014; TYLER, 2004). Estes ETR não são raros na natureza, sendo o cério, lantânio, neodímio e ítrio os ETR mais comuns. Diante disso, Alcídio (1994) acrescentou que os ETR de números atômicos pares são mais abundantes que aqueles de números atômicos ímpares, por serem mais estáveis quimicamente.

Figura 2 - Tabela periódica de elementos com destaque aos ETR

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:
 atomic number
 Symbol
 name
 relative atomic weight
 standard atomic weight

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
 Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

2019 IYPT
 International Year of the Periodic Table
 of Chemical Elements

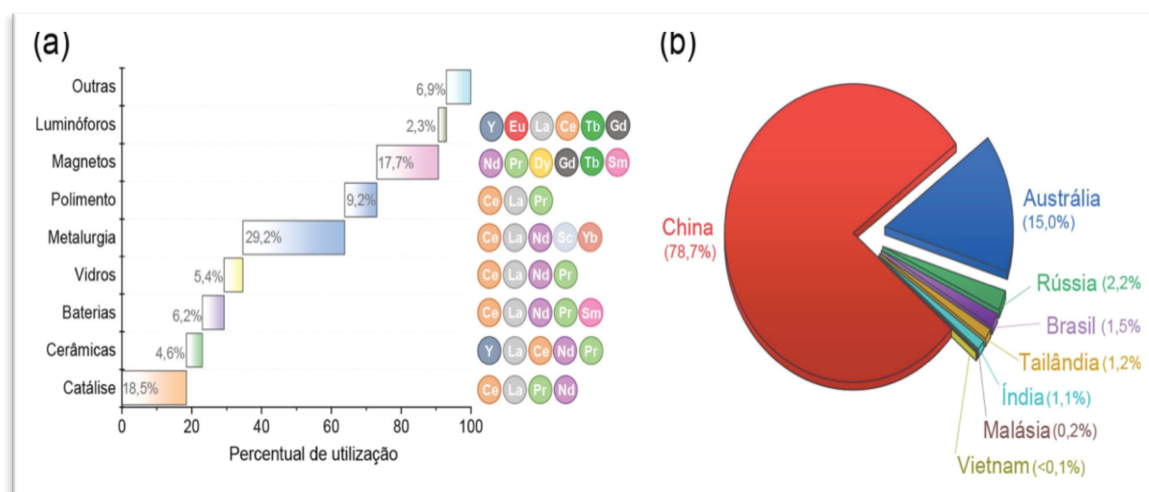
Fonte: Adaptado de IUPAC (2018)

Com o avanço e crescimento da tecnologia, vem se intensificando a demanda pelos elementos de terras raras, devido ao seu uso diversificado, como em setores de alta tecnologia, nas indústrias metalúrgicas, nucleares e automobilística (GONZAGA, 2017). Os recursos de Terras-Raras são considerados matérias-primas vitais para a vida moderna, os quais estão inseridos bens imprescindíveis, por exemplo, os carros elétricos e convencionais, computadores e smartphones, infraestrutura de energia renovável e iluminação de fósforo (GEISE, 2017). Mclellan et al. (2013) acrescentam alguns exemplos neste sentido: os ETR estão presentes nos painéis fotovoltaicos que produzem energia elétrica a partir da energia solar, nos ímãs superpotentes usados nos sistemas de geração de energia elétrica a partir das correntes eólicas, nas células de combustíveis, nas baterias usadas nos veículos híbridos e elétricos e nas baterias usadas para o armazenamento de energia, produzida a partir de fontes renováveis.

Além disto, estes elementos estão presentes nos diodos emissores de luz (LEDs) que são dispositivos de baixo consumo de energia, particularmente, os ímãs permanentes contendo Nd, Pr, Dy, Tb e Gd são usados em vários componentes elétricos e eletrônicos, supercondutores, discos rígidos de computadores e nos modernos geradores elétricos das turbinas eólicas (YANG et al., 2017).

Na Figura 3, pode-se observar algumas das funcionalidades das TR, com seus relativos percentuais de utilização em termos de volume total e percentuais de produção de TR pelos os mais distintos países.

Figura 3 - (a) Alguns dos fundamentais aproveitamentos das TR, com seus relativos percentuais de utilização (em termos de volume total) e (b) percentuais de produção de TR pelos os mais distintos países



Fonte: Filho Paulo (2020)

Com todas essas aplicações recentemente descobertas para o uso das terras-raras, tem ocorrido o aumento significativo da demanda dessa matéria-prima nos últimos anos. Filho Paulo (2020) destacou que essa diversidade de aplicações se tornou possível a partir da década de 1950 com o aprimoramento das técnicas de separação, permitindo a obtenção de TR cada vez mais puras em quantidades cada vez maiores. Assim, Nascimento et al. (2015) ressaltaram que a mais de 50 anos e ao mesmo tempo mais relevante nos últimos 10 anos, as TR deixaram apenas de compor o rodapé das tabelas periódicas e as pesquisas de caracterização, e passaram a assumir figura fundamental nas políticas ambientalmente amigáveis, pois são elementos diretamente relacionados a quatro dos principais eixos de crescimento sustentável, os quais pode-se citar geração de energia limpas, maiores eficiências em estocagem e conversão de energia, redução dos índices de poluição e otimização de recursos não renováveis (ELISEEVA e BÜNZLI, 2011). Com isso, a disponibilidade desses elementos torna-se uma espécie de gargalo para a pesquisa, desenvolvimento e implantação de novas tecnologias (BINNEMANS et al., 2013; MIGASZEWSKI e GALUSZKA, 2015). Entretanto, Vera (2015) demonstrou como resposta a esta situação, que o Brasil e outros países começaram a buscar desenvolver uma cadeia produtiva de terras-raras alternativa e; assim, evitar a forte dependência com o mercado chinês.

No Brasil e em países como Estados Unidos da América, Japão e na União Europeia, os elementos de terras-raras começaram a ser considerados elementos estratégicos. No Brasil, o Ministério de Minas e Energia (MME), ao elaborar o Plano Nacional de Mineração 2030, incluiu as terras-raras entre as prioridades do país para as próximas duas décadas (CETEM, 2015).

Destaca-se que o Brasil passou a ser a 2^a maior reserva mundial de Terras Raras com a incorporação de expressivas reservas em Minas Gerais (MG) e Goiás (GO) detendo, ao final de 2012, cerca de 16% do total mundial (HEIDER, 2018). Em 2021, a produção de terras raras no Brasil é da ordem de 600 toneladas anuais, mas novos projetos irão propiciar uma elevação substancial em termos quantitativos e qualitativos. Em 2012, as importações de terras raras no Brasil foram da ordem de US\$ 36 milhões e, com os novos projetos, o país se tornará exportador, além de vivenciar um salto de domínio de tecnologias ao longo de toda cadeia produtiva (CETEM, 2015). Esses elementos podem ocorrer em uma ampla variedade de classes de minerais e de tipos estruturais, mas se mostram preferencialmente na forma de carbonatos, fosfatos, silicatos, fluoretos e óxidos (VLASOV, 1966; MIYAWAKI e NAKAI, 1996).

3.2 OCORRÊNCIA GEOLÓGICA - DEPÓSITOS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os elementos terras raras não são os principais constituintes/formadores de rocha. Maragon (2009) citou a definição de rocha como um aglomerado natural de um ou mais minerais ou ainda de espécie orgânica, que formam vastos corpos geológicos. Desse modo, Vidal (2015) acrescentou que as rochas podem ser identificadas pelo mineral que as integra: mineral essencial é o mineral que caracteriza o tipo da rocha; e por sua vez, minerais acessórios revelam as condições especiais de cristalização; e minerais secundários são formados da alteração de outros minerais.

Entretanto Zepf (2013) esclareceu que os minérios são rochas que contém metais ou compostos metálicos, o que continuamente trouxe dúvida entre os acadêmicos da área de mineração, metalurgia e química. Quando numa área delimitada espacialmente podem ser encontrados minerais concentrados, ela é chamada de ocorrência e quando pode ser explorável recebe o nome de depósito (PAULA JR, 2017).

A ocorrência de ETR espalhada na crosta terrestre está relacionada às condições específicas de cristalização, por serem elementos de raio atômico grande e de cargas elevadas (FRANZOI, 2019). O raio iônico dos elementos terra raras é maior que os elementos formado-

res de rocha comuns, como alumínio, cromo, ferro ou enxofre, portanto os ETR não são principais formadores de rocha (MARAGON, 2009; ZEPF, 2013). Os ETR agregam-se em fluidos residuais e enriquecem os minerais acessórios (ZEPF, 2013).

As TR não ocorrem como elementos metálicos na natureza, as suas ocorrências consistem em uma mistura de vários ETR e não metais (CHRISTIE et al., 1998). Ocorrem em uma ampla gama de tipos minerais incluindo haloides, óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos (WALTERS et al., 2011). Porém, a forte afinidade dos ETR com o oxigênio faz com que, na maior parte das ocorrências, sejam encontrados na forma de óxidos (GUPTA e KRISHNA-MURTHY, 2005).

Segundo Hexel, Hedrick e Orris (2005) na maioria dos depósitos de terras raras os primeiros quatro (La, Ce, Pr e Nd) constituem de 80 a 99% do total de ETR. Os depósitos economicamente viáveis são encontrados em apenas dois tipos de ambiente geológicos: 1) rochas alcalinas e carbonatíticas e 2) areias de paleopraias e placers. Podendo ser classificados como minerais primários e ou, de origem secundária, secundários (KANAZAWA e KAMITANI, 2006). Os ETR estão presentes em mais de 250 minérios, sendo que a monazita, batnêsita e xenotima são os mais importantes e de maior demanda industrial (SOUZA FILHO, 2014; ALCÍDIO, 1994). No Brasil, o minério de maior aplicação industrial para a extração de ETR é a monazita (SOUZA FILHO, 2014).

Além do teor de ETR no minério, outros fatores irão definir a viabilidade da exploração, como propriedades geológicas do depósito, complexidade de processamento e refino do minério, impactos ambientais de todas as etapas de produção e o impacto social no entorno das plantas (LONG et al., 2010). O entendimento da mineralogia e do contexto geológico do minério possibilita prever o custo de operação com base na tecnologia de processamento que será utilizada (MARIANO E MARIANO JR., 2012).

3.2.1 Depósitos de Terras Raras no Mundo e no Brasil

Os depósitos ETR existem em vários tipos de rochas, sejam ígneas, metamórficas e ou sedimentares. Caracterizam diversos tipos litológicos. A concentração e distribuição de ETR no tipo de depósito são afetadas por processos de formação hidrotermais e rochosos, incluindo magma ou fluidos intersticiais nos veios das rochas; separação de líquidos em fases minerais e formação de sólidos (sedimentos) durante o contato líquido e fase mineral; e redistribuição e concentração sedimentos subsequentes; devido à meteorização e outros processos à superfície

(alteração física de materiais expostos – rocha inicial transformada numa rocha alterada ou decomposta). Estes depósitos podem ser divididos em primários e secundários; os depósitos primários estão relacionados com rochas ígneas e processos hidrotermais, enquanto os secundários são concentrados devido a processos sedimentares-sedimentares e meteorológicos (WALTERS et al., 2011).

O instituto de pesquisa *US Geological Survey* divulgou um acervo de dados compostos de informações sobre jazidas de TR, corpo mineralizado disponível, e conjuntos de números de reservatórios. Para este fim, são recolhidos dados de várias fontes que inclui a *US Geological Survey* e outras bases de dados governamentais, literatura publicada, dados e compilações não publicadas, empresas, instituições, e websites governamentais. Além disso, vale ressaltar que os dados de campo relacionados a números de ocorrências disponíveis, são recolhidos e correlacionados com dados de depósitos de potencial econômico já conhecidos, para revelar o potencial econômico de aspecto geológico dos elementos TR pelo mundo (o espectro de geo-massa da concentração de ETR). Muitos casos não foram bem estudados ao longo dos anos, e o potencial econômico ainda é desconhecido. A partir dessa pesquisa realizada, nesta coleção de dados recolhidos e correlacionados, cerca de 800 casos (ocorrências geológicas com potencial de exploração) são distribuídos em mais de 70 países (ORRIS e GRAUCH, 2002).

Lapido-Loureiro (2013) acrescentou dois litotipos que estão evidenciados no Brasil (destacados em negrito no Quadro 1). O Quadro 1 ilustra um mapa com a distribuição global das ocorrências de TR, como indicado por Walters et al (2011). A fonte mais importante de ETR são os depósitos associados aos carbonatos, Bayan Obo [64 – referenciado no mapa da Figura 4], o maior depósito de ETR do mundo, e Mountain Pass [2 - referenciado no mapa da Figura 4], o segundo depósito mais conhecido, são ambos exemplos (LIU, 2016).

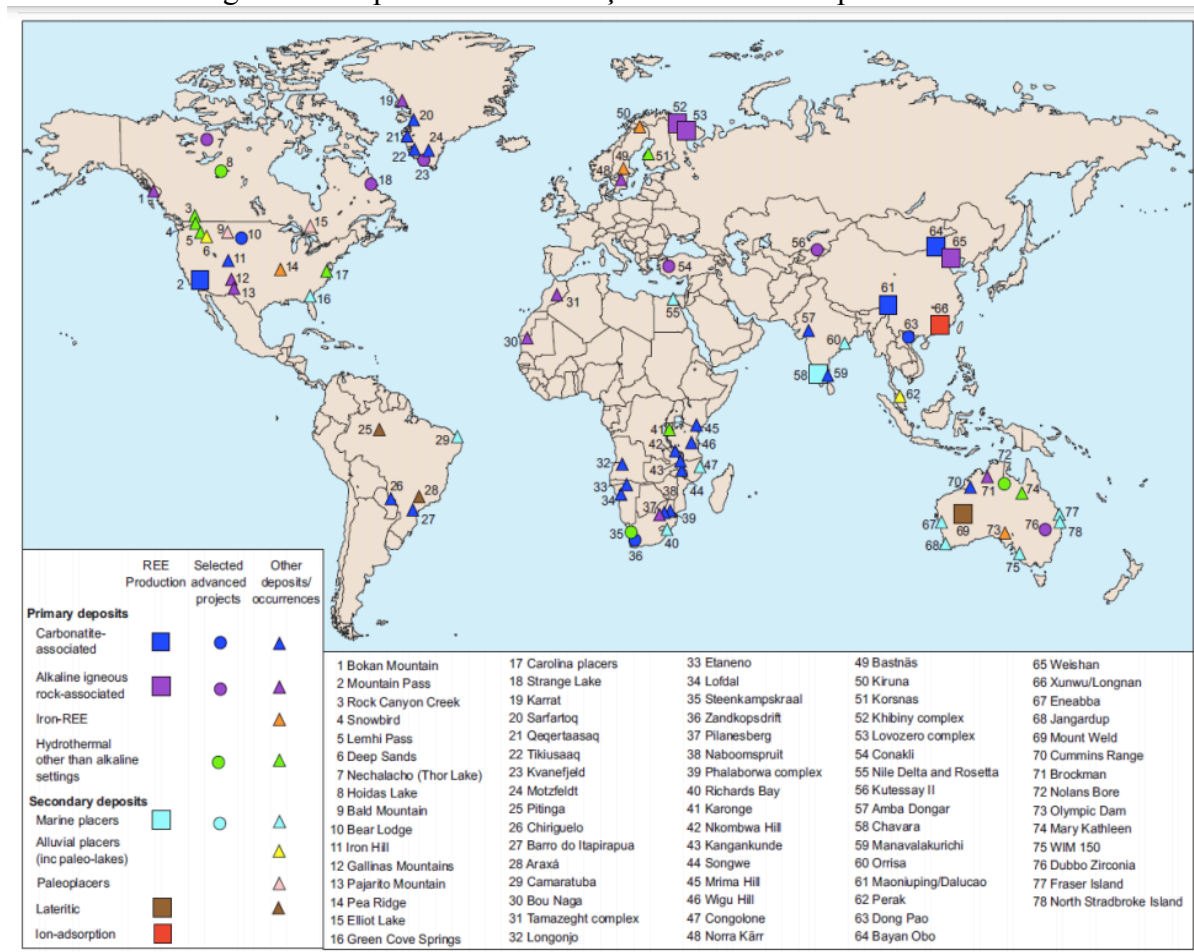
Quadro 1 - Tipos de depósitos de terras raras/número de ocorrências documentadas/ características/ principais exemplos

Tipos/Nº de ocorrências	Características	Reservas/Teores OTR	Exemplos Principais
Depósitos primários			
Associados a carbonatitos	Complexos alcalinos / zonas de falha	Dezenas de milhar a milhões de toneladas / 0,1-10%	Mountain Pass (EUA); Bayan Obo (China); Catalão - GO, Araxá - MG (Brasil); Kangankunde (Malawi)
Associados a carbonatitos em minérios de P, Ti, Nb	Complexos alcalinos / zonas de falha	Dezenas a centenas de milhares de toneladas / 0,5-10%	Tapira - MG), Araxá - MG, Catalão – GO e Maicuru – AM (Brasil)
Associados a rochas alcalinas	Rochas ricas de minerais alcalinos e enriquecimento em HFSE	Dezenas a mais de 1000 Milhões de toneladas /	Ilímaussak (Groenlândia); Khibiny e Lovozero (Rússia); Thor Lake e Strange Lake (Canadá); Weishan (China); Brockman (Austrália), Pajarito (EUA)
Fe-TR-Cu-Au	Depósitos de Cu-Au ricos em óxidos de Fe	Olympic Dam: 2000 Milhões de toneladas / 0,3295%	Olympic Dam (Austrália); Pea Ridge (EUA)
Minérios de Zr, Nb-Ta, Sn e respectivos eluviões e aluviões em granitos alcalinos	Granitos mineralizados em zircão, niob-tantalitas, cassiterita e xenotímio	-	Pitinga – AM e outros depósitos de cassiterita do norte do Brasil
Hidrotermais	Veios poliminerálicos de quartzo, fluorita e pegmatitos	Comum < 1 milhão de toneladas, raramente até 50 milhões de toneladas / 0,5-4% (raramente até 12%)	Karonje (Burundi); Naboomspruit e Steenkampskraal (África do Sul); Lehmi Pass, Snowbird e Bea Lodge (EUA); Hoidas Lake (Canadá)
Depósitos Secundários			
‘Placers’ Marinhos	Acumulações de minerais pesados em areias de praia e cordões litorais	Reservas muito variáveis, de dezenas até 1-3 centenas de milhões de toneladas/ < 1% de monazita	Eneaba, Jangarup, Capel, WIM 150 (Austrália); Green Cove Springs (EUA); Richards Bay (África do Sul); Chavara (Índia); Cumuruxatiba - BA, Guarapari - ES e Buena - RJ (Brasil)

‘Placers’ aluvionares/78	Acumulações de minerais pesados em canais fluviais	Dezenas até < 0,1% de monazita	Perak (Malásia); Chavara (Índia); Carolina monazite belt e Horse Creek (EUA); Guangdong (China)
‘Paleoplacers’/13	Antigos ‘placers’ consolidados	Dezenas de MILHÕES DE TONELADAS até 100 Milhões de toneladas/ < 0,1%	Elliot Lake (Canadá); Bald Mountain (USA)
Depósitos lateríticos/ 42	Depósitos residuais formados por intemperismo químico de rochas ígneas enriquecidas com ETR	Dezenas de milhares até centenas de milhões de toneladas / 0,1-10%	Mount Weld (Austrália); Araxá (Brasil); Kangankunde (Malawi)

Fonte: Adaptado de Walters et al. (2011) e Lápido-Loureiro (2013)

Figura 4 - Mapa com a distribuição mundial de depósitos de TR



Fonte: Walters et al. (2011)

Os depósitos associados às rochas alcalinas são a segunda maior fonte mundial de recursos de ETR. O complexo de Kvanefjeld [23 referenciado no mapa, Figura 4], na Gronelândia, é o mais significativo. A proporção de ETRP nestes depósitos, contudo, é muito mais elevada do que nos carbonatos. A percentagem média de OTRP pode atingir 31%, em rocha carbonatada-9% (LIU, 2016).

Por outro lado, o intemperismo produz depósitos lateríticos, também conhecidos como depósitos residuais ricos em ETR. Depósitos do tipo laterítico associado aos carbonatos incluem Monte Weld [69], Araxá [28], e Zandkopsdrift [36], todos na Figura 4 (LIU, 2016). Pode-se destacar a grandeza de ETRP nesse último tipo de depósito, que é considerado o mais importante, o qual se desenvolve sobre rochas graníticas (BAO e ZHAO, 2008). Entre os destaques para esse tipo de litológico estão os depósitos de Araxá, no Brasil, que ocorre de três maneiras diferentes: residual, associado ao minério de nióbio, e ligados ao minério de fosfato (LAPIDLOUREIRO, 2013).

Em contrapartida, se revelam minimamente, as ocorrências de OTR adsorvidas em argilas de íons, que representam apenas 0,37 % dos recursos ao redor do mundo. São pequenos corpos mineralizados e têm um baixo conteúdo (teor) de OTR, em média (apenas 0,11 %) (HERRINGTON et al., 2019; SANTANA, WALL e BOTELHO, 2015). Apesar disso, têm uma elevada proporção de ETRL e são encontrados principalmente no sul da China. O depósito da Serra Verde no Brasil, localizado em Minaçu (GO), tem um recurso OTR medido de 22Mt, porém de baixa concentração, cerca de 0,21%, contudo, foi identificado na camada argilosa na região da base do horizonte saprolítico maiores teores, que quantificam enriquecimento de 1,5 a 10 vezes em relação a rocha intacta (mãe) (PINTO-WARD, 2017; TAKEHARA et al., 2020).

O Brasil possui reservas de minérios de terras raras em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa e desenvolvimento para viabilizar seu aproveitamento econômico. Segundo Rocio et al. (2012) as reservas de terras raras mais expressivas do Brasil localizam-se nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO).

Em meados dos anos 80, anteendo as numerosas aplicações que as terras-raras teriam, a China começou a investir fortemente na produção destes metais. De modo que, nos últimos 10 anos, é crescente a mobilização internacional com relação ao suprimento de TR, num mercado vastamente dominado pela China (FILHO PAULO, 2020), também ilustrado na Figura 4. No início do século XXI, a China se tornou o maior produtor, consumidor e exportador de terras-raras, dominando o mercado (SUMÁRIO MINERAL, 2014). Já a China, desde o ano de 2010, nação com a maior fonte mundial de ETR, impôs restrições comerciais, limitando as suas exportações anuais de ETR, em toneladas, obrigando os governos e a indústria mineral mundial a procurar fontes alternativas para satisfazer a demanda (ANTONIASSI, 2017).

3.2.2 Depósitos da China

A China representa atualmente mais de 90% da oferta global de ETR (MANCHEI et al., 2019). Na China, por exemplo, a produção de óxidos de TR aumentou de 73 mil toneladas para 120 mil toneladas entre o período de 2000 e 2018 (USGS, 2018). A China fornece produtos provenientes de TR sob a forma de concentrados, óxidos, produtos químicos, ligas, sais e metais desde 2001 (TSE, 2011; LIU et al., 2016; ILANKOON et al., 2018).

De acordo com a revista “*Investigação e Mercados*”, 2019, a China fabrica manufaturados de ETR primários, tais como ímã permanentes, catalisadores, materiais luminescentes e

de polimento, com foco nas indústrias de alta tecnologia, particularmente na indústria global de energias renováveis, que tem um futuro promissor para aplicações TR.

Em outubro de 2019, a China ofertou 25.911 patentes de elementos de terras raras, enquanto que os Estados Unidos, Japão e União Europeia tinham depositado apenas 9810, 13.920 e 7.280 patentes, respectivamente. Além disso, em comparação com outras regiões do mundo, o número de patentes ETR registradas na China aumentou desde 2011 (ERIC, 2019). Por conseguinte, a China é líder em tecnologias emergentes relacionadas a ETR, o que marca a expansão e as mudanças da indústria de TR chinesa. Em 2008, a União Europeia, os Estados Unidos e o Japão importaram 78.000 toneladas de óxidos de terras raras, das quais 71.000 toneladas foram produzidas na China (ZHANG e SHANZ, 2001). Além disso, desde 2000, o consumo de energia renovável na China teve aumento significativo.

Em 2000, o consumo de TR chinês era de cerca de 19 mil toneladas, mas em 2009, tinha disparado para 73 mil toneladas (o consumo global de TR em 2000 e 2009 foi de cerca de 91 e 130 mil toneladas, respectivamente), representando um aumento de 380% em relação a 2000 (TSE, 2011; FERNANDEZ, 2017). Portanto, pode-se observar que a China é simultaneamente um consumidor e um fornecedor global, dominando o mercado das energias renováveis. Além disso, a China projeta acelerar a eletrificação dos automóveis até 2030, a fim de fazer face a escassez de petróleo e os problemas ambientais. Esta estratégia dependerá fortemente de elementos de terras raras e das suas aplicações em veículos híbridos e elétricos. Como resultado, a procura de ETR tais como Nd, Dy, La, Pr, e Ce irá aumentar drasticamente, durante a próxima década (Li et al., 2019).

Como medida preventiva, a China restringiu as exportações de TR em 2010 a fim de controlar e reduzir o uso dos potenciais recursos renováveis, e assim, estabelecer uma reserva estratégica de energia renovável que possa satisfazer a procura interna futura (HUMPHRIES, 2010; HURST, 2010). Como resultado, os preços TR aumentaram em todo o mundo, gerando preocupações entre os fornecedores globais, que observaram que a estabilidade da cadeia de produção TR era vulnerável e que poderia haver uma escassez de matérias-primas para futuros projetos tecnológicos de fontes alternativas de energia.

O período de 2010 a 2013 foi marcado pela "crise das terras raras". Durante esse período os preços e a procura de TR foram fortemente influenciados pelas políticas de exportação de TR da China. Consequentemente, isso reflete o monopólio da China sobre terras raras (TSE, 2011; WANG, LI e YANG, 2013; VONCKEN, 2016).

Para fazer frente a carência de oferta de TR ao redor do mundo, foi considerada a abertura ou a reabertura de novas minas e minas abandonadas fora da China, a fim de aumentar a produção global de TR., no entanto, até 2013, a China tinha aumentado a sua produção de TR e eliminado as quotas de exportação. Como resultado, foi observado um excedente global em certos elementos como Nd, Eu, Tb, e Dy, enquanto o preço TR começou a cair (MANCHERI et al., 2019). Apesar dos preços ETR mais baixos, a China continua a ser a força dominante na indústria desses elementos (CHEN et al., 2018).

De acordo com Ilankoon et al. (2018) o comércio ilegal de fontes alternativas de energia renováveis com base em elementos terras raras aumentou expressivamente desde 2007, principalmente devido às restrições impostas pelo governo chinês ao comércio de TR. Durante este tempo, a China produziu ilegalmente 59 a 65% de óxido de ETRP e 14% a 16% de óxido de ETRL (NGUYEN e IMHOLTE, 2016). Devido ao comércio de baixo custo que resultou do “boom” da produção ilegal de TR, os preços caíram, e como resultado, as operações legais foram forçadas a oferecer preços baixos também. Como resultado da queda dos preços das TR em 2015, a maioria das empresas mineiras chinesas de TR sofreu perdas (JAMASMIE 2016; PAUL e STANWAY, 2016).

Todavia, de acordo os autores Jamasmie (2016); Paul e Stanway (2016) no ano de 2016, o governo chinês e a Lynas Corp, um produtor australiano de TR, reagiram a ilegalização da exploração e produção de TR no país, e assim, o Ministério da Indústria e das Tecnologias da Informação da China lançou uma iniciativa, propôs um sistema para rastrear a origem dos produtos, dessa forma, travar a produção, comércio e processamento ilegais de TR, e aproveitando para resolver outros problemas internos, tais como o excesso de produção, poucas medidas inovadoras, baixa eficiência e normas ambientais (ILANKOON et al., 2018; MANCHERI et al., 2019). Em resposta a essas medidas internas, no final de 2016, os preços das TR retornaram a aumentar; por exemplo, o preço do óxido de Pr-Nd (óxido de praseodímio), que é principalmente elemento utilizado na fabricação de ímãs permanentes, subiu 72% em um ano. Diante disso, espera-se que a procura global de elementos terras raras (ETR) cresça de forma constante nos próximos dez anos (CHEN et al., 2018).

Em termos de depósitos importantes, a mina Bayan Obo, que é rica em bastnaesita e monazita contém 83% dos depósitos da China, está localizada em Baotou. A exploração mineira TR em Bayan Obo, a maior mina TR do mundo com reservas de 57,4 milhões de toneladas e um teor médio de ETR de 6%, começou no final dos anos 50, apesar de o minério de ferro já

ser extraído desde os anos 50. Como resultado, os ETR são produzidos como subproduto. Para demonstrar o potencial de produção da mina, de acordo com as quotas de produção do país, a província da Mongólia Interior representava mais de metade do TR total produzido na China em 2015 (MORRISON e TANG, 2012; FAN et al. 2016).

As argilas de adsorção iônica ricas em ETRP estão concentradas no sudeste da China, em várias províncias ao redor de Jiangxi. Em 2015, estas argilas representavam 17% da produção de ETRP da China e a maior parte da produção mundial de ETRP (MLR, 2015; CWR, 2016; FAN et al., 2016).

3.2.3 Crescimento produtivo das terras raras no Brasil: breve histórico, e o desafio do setor atualmente.

Tal qual como o Vietnã, o Brasil tem a segunda maior reserva TR do mundo, mas está muito atrás de outros países em termos de exploração e produção. Devido à sua deficiência produtiva o Brasil representa apenas 0,47% da produção mundial, esse dado demonstra a falta de investimento em elementos terras raras no país e sua baixa competitividade, revelou pesquisa realizada pela agência de pesquisa “*US GEOLOGICAL*” no ano de 2020.

No Brasil, a monazita é o mineral com maior potencial para exploração e produção desses elementos, encontrados principalmente na forma de areia e carbonatos meteorizados na região do Araxá e Catalão - MG. A extensão dos depósitos de monazita é conhecida desde 1911. A composição da monazita brasileira é mostrada na Tabela 1, e sua composição em óxidos de terras raras é de 57-62% em massa.

Tabela 1 - Composição media (percentuais em massa) da monazita da costa brasileira (Ce, La, Nd, Th) PO₄ em termos de óxidos de ETR e demais componentes

Componente	Percentual em massa	Componente	Percentual em massa
ETR ₂ O ₃	57 - 62	La ₂ O ₃	24,00
P ₂ O ₅	26 - 28	CeO ₂	47,00
ThO ₂	5,0 – 6,0	Pr ₆ O ₁₁	4,50
U ₃ O ₈	0,2 – 0,3	Nd ₂ O ₃	18,50
ZrO ₂	0,2 – 0,5	Sm ₂ O ₃	3,00
TiO ₂	0,2 – 0,5	Eu ₂ O ₃	0,055
Fe ₂ O ₃	0,2 – 0,5	Gd ₂ O ₃	1,00
Al ₂ O ₃	0,1 – 0,3	Tb ₄ O ₇	0,1
SiO ₂	0,1 – 0,3	Dy ₂ O ₃	0,35
CaO	0,3 – 0,8	Ho ₂ O ₃	0,035
-		Er ₂ O ₃	0,07
-		Tm ₂ O ₃	0,005
-		Yb ₂ O ₃	0,02
-		Lu ₂ O ₃	-
-		Y ₂ O ₃	1,4

Fonte: Adaptado de Sousa Filho, Galaço e Serra (2019)

Apesar da presença de terras raras nesse mineral, sua exploração se concentrou na mineração de tório e urânio por muitos anos. Foi só nos anos 80 que a sua extração e exportação, de forma ilegal, começou na Bahia, quando os navios da Europa, retornavam a sua rota, cheios com areia monazítica sob o pretexto de que não voltariam vazios, servindo também como água de lastro, mais tarde foram vendidas para a manufatura de mantas incandescentes. O preço dessa areia “*exportada*” não chegava a US\$ 10 por tonelada devido a crença de seu uso limitado (SOUZA FILHO, GALAÇO e SERRA, 2019).

A produção de terras raras no Brasil começou em 1940 na fábrica de Santo Amaro (USAM), em São Paulo, usando a monazita da Usina da Praia do Prado (UPRA), no estado do Rio de Janeiro. Inicialmente fruto da iniciativa privada, se tornaram estatais nos anos 60, com suas atividades conduzidas pela CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear (LUZ e LINS, 2008). Como resultado disso, o processamento químico da monazita foi implantado e operado de acordo com os melhores padrões internacionais, e os produtos produzidos eram de alta qualidade e boa reprodutibilidade. A empresa ORQUIMA produziu óxidos TR com um elevado grau de pureza (99,99 %) e dominou todo o processo de extração, purificação e separação em meados do século passado, quando as TR ainda não eram amplamente utilizadas e o Brasil era o líder do setor. A pesquisa e o desenvolvimento da época produziram excelentes resultados, como a introdução de novos produtos no mercado mundial. Projeções nacionais e internacionais eram crescentes.

Quando o Brasil deixou de ser um ator importante no cenário das terras raras, em 1960, os Estados Unidos começaram a dominar a produção de ETR a partir do mineral bastnaesita. Em 1988, a INB (Indústria Nuclear do Brasil S/A) foi criada para fazer frente ao crescente mercado internacional. No ano seguinte, a fábrica de Interlagos foi inaugurada, com o objetivo de separar terras raras aplicando as técnicas do modelo japonês de produção (LUZ e LINS, 2008).

Em 1990, quando a China se tornou um ator importante no cenário internacional na produção de elementos terras raras, a situação mudou novamente. A mudança de posição da China, em 2009, afetou o Brasil, e a resposta a essa situação surgiu em 2010, quando foi instituído um grupo de trabalho e pesquisa, que reuniu o Ministério de Minas e Energia e o Ministério de Ciência e Tecnologia e Inovações, para elaborar estudos sobre os minerais estratégicos na época, principalmente tecnologias para a cadeia produtiva das TR, bem como estudos mineralógicos, de ocorrência geológica e separação (COSTA, 2021).

Em 2012, a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) anunciou a construção de uma planta piloto para a produção de elementos de terras raras a partir do reaproveitamento dos resíduos gerados na concentração de nióbio, que é a maior aptidão da empresa. Quatro anos depois, a empresa fechou acordo com o IPT (Instituto de Tecnologia do Estado de São Paulo) para desenvolvimento da terceira fase da cadeia de produção, já que o IPT havia iniciado pesquisas para recuperação dos óxidos de ETR no estado de Minas Gerais, Araxá (ANPEI, 2016) e Catalão I (GO). Os complexos alcalinos brasileiros são os depósitos conhecidos com o maior potencial econômico atual de TR, com 24,23 Mt, permitindo a extração destes como subproduto de outros minerais (nióbio e fosfato) já aproveitados (TAKEHARA, 2015). Existe o Projeto Araxá, que promove também a exploração de outra área denominada Araxá II, com óxido de terra rara (OTR) com um grau de pureza de 98%.

Em julho de 2019, o Brasil anunciou a criação do primeiro laboratório fábrica de ímãs permanentes (LabFab), que teve sua construção iniciada no primeiro semestre de 2020 e tem capacidade de produção anual de 23 toneladas de ímãs. Projeto desenvolvido e supervisionado pela Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (Codemge) com cooperação da Universidade Federal de Santa Catarina e da Universidade de São Paulo (GOMES, 2019). No século passado, os depósitos do tipo pláceres foram críticos no desenvolvimento de uma rota de extração de ETR a partir da monazita. Embora a extração seja agora de baixo custo, o elevado conteúdo de elementos radioativos do mineral, o tornou pouco interessante (TAKEHARA, 2015)

O crescimento do mercado destes elementos é óbvio, mas ainda existe muita resistência, por isso é necessária cada vez mais a mobilização governamental. Apesar das numerosas ocorrências de TR no Brasil, são necessários estudos de viabilidade, tanto para domínio técnico bem como econômico, a vista de compreender melhor o verdadeiro potencial de produção de TR do país (CGEE, 2013). A pesquisa e o investimento permitem ao país aproveitar ao máximo os seus recursos naturais, criar valor e aumentar a competitividade (COSTA, 2021).

O fornecimento de ETR ainda seria um problema mundial? A resolução dessa questão consiste na combinação de desafios tecnológicos, geopolíticos e econômicos. Sanematsu e Watanabe (2016) apontaram que as TR são um desafio geológico no sentido de que as pesquisas específicas e direcionadas para cada terreno, apenas tiveram um maior impulso nos últimos 3 anos. Uma infinidade de publicações sobre concentrações de elementos TR continua a emergir, e os modelos de corpos mineralizados estão sendo aferidos e analisados para permitir uma ex-

ploração mais orientada (BROOM-FENDLEY et al., 2017). Talvez o desafio mais imediato/iminente seja dispor de uma melhor compreensão da mineralogia, bem como realizar investigação para desenvolver métodos de processamento eficazes e sustentáveis, particularmente para minerais e tipos de depósitos que nunca foram anteriormente desenvolvidos.

A extração de TR como subproduto de minas já em operação é potencialmente uma forma atrativa, desbloqueando passo a passo às mudanças de consumo e procura desses elementos. E assim, uma resposta econômica crescente. As receitas suplementares não são normalmente suficientes para motivar mudanças nos processos de tratamentos dos minérios já estabelecidos ou para encorajar a reciclagem ou recuperação de ETR a partir de resíduos ou das barragens de rejeito (GOODENOUGH et al., 2016).

Outro exemplo é o aproveitamento de elementos TR como um subproduto da produção de alumínio a partir da bauxita, que parece ter um grande potencial econômico, principalmente porque os ETR podem ser recuperados a partir dos produtos dos rejeitos das etapas de concentração da bauxita. Muitas pesquisas estão em andamento para desenvolver essa tecnologia (BORRA et al., 2015; BINNEMANS et al., 2015 e DAVRIS et al. 2016).

3.3 QUÍMICA DAS TERRAS RARAS

Os ETR podem ocorrer em uma ampla variedade de classes de minerais e de tipos estruturais, mas se mostram preferencialmente na forma de carbonatos, fosfatos, silicatos, fluoretos e óxidos (VLASOV, 1966; MIYAWAKI e NAKAI, 1996). A Tabela 2 apresenta alguns dos principais minerais portadores de ETR, com as respectivas fórmulas químicas e conteúdo médio de óxidos de terras raras (OTR) associados.

Tabela 2 - Alguns dos principais minerais portadores de terras raras

Mineral	Fórmula química teórica	% peso aproximada de OTR
Carbonatos/Fluorcarbonatos		
Bastnaesita	$(\text{ETR})(\text{CO}_3) \text{F}$	75
Parisita	$\text{Ca}(\text{ETR})_2(\text{CO}_3)3\text{F}_2$	60
Fosfatos		
Monazita	$(\text{ETR},\text{Th})\text{PO}_4$	65
Xenotima	YPO_4	61
Silicatos		
Cerita	$\text{ETR}_9\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_2)_6[(\text{SiO}_3)(\text{OH})](\text{OH})_3$	70
Allanita	$(\text{ETR},\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}))$	37
Gadolinita	$(\text{ETR})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	54

Tabela 2 - Alguns dos principais minerais portadores de terras raras

continua

Fluoretos Fluocerita	(ETR) F_3	83
Óxidos Cerianita Fergusonita Loparita	(Ce ⁴⁺ ,Th)O ₂ (ETR)NbO ₄ (ETR,Na,Ca)(Ti,Nb)O ₃	63 47 30 *OTR = óxidos de terras raras

Fonte: Mindat (2017)

3.3.1 Configuração eletrônica

Os ETR são elementos muito semelhantes entre si quanto as propriedades físicas e químicas, consequência da sua configuração eletrônica. A Tabela 3 apresenta a distribuição eletrônica dos ETR. Os lantanídeos possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) da Tabela Periódica.

Tabela 3 - Distribuição eletrônica dos ETR

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico	Densidade (g/m ³)	Configuração eletrônica
Escândio	Sc	21	44,9	2,989	[Ar]3d ¹ 4s ²
Ítrio	Y	39	88,9	4,469	[Kr]4d ¹ 5s ²
Lantânio	La	57	138,9	6,146	[Xe]5d ¹ 6s ²
Cério	Ce	58	140,1	8,169	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio	Pr	59	140,9	6,773	[Xe]4f ³ 6s ²
Neodímio	Nd	60	144,2	7,008	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Promécio	Pm	61	145,0	7,264	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Samário	Sm	62	150,4	7,523	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Európio	Eu	63	151,9	5,244	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	Gd	64	157,3	7,901	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	Tb	65	158,9	8,234	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Disprósio	Dy	66	165,5	8,551	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio	Ho	67	164,9	8,795	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Érbio	Er	68	167,3	9,066	[Xe]4f ¹² 6s ²
Túlio	Tm	69	168,9	9,321	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Itérbio	Yb	70	173,0	6,966	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	Lu	71	174,9	9,841	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: Franzoi (2019)

A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: [Xe] 4fn 5s² 5p⁶ 5d⁰⁻¹ 6s², onde é possível observar que os orbitais 4f estão protegidos pelos demais orbitais

(MARTINS e ISOLANI, 2005; COTTON, 2006). Por conseguinte, Franzoi (2019) comentou que à medida que se aumenta em uma unidade o número atômico (pode-se observar na tabela periódica), um elétron é acrescido em uma camada interna, neste caso a 4f, ao invés da camada de valência. O efeito de blindagem dos elétrons na camada 4f é baixo, com isso, ocorre um aumento de carga nuclear efetiva, se comparada com elétrons em orbitais s, p ou d, o aumento da repulsão interna é em muito superado pelo aumento da carga nuclear, de forma que os elétrons das camadas externas sejam mais fortemente atraídos, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons 5s, 5p (e 6s, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos.

O escândio, ítrio e lantânio são os elementos que iniciam três séries sucessivas de elementos de transição, como visto na Figura 5. Suas configurações eletrônicas são $ns^2(n-1)d^1$, com $n = 4, 5$ e 6 , respectivamente e não possuem elétron f. Os 14 elementos que vêm após o lantânio, de cério a lutécio, são os da família dos lantanídeos e possuem configurações eletrônicas dos tipos $6s^2 5d^1 4f^{n-1}$ ou $6s^2 4f^n$. Os elétrons 5d e 5f possuem energias muito similares na forma neutra dos átomos de ETR e essa é a razão para se existir duas configurações eletrônicas características.

A organização dos elétrons em volta do núcleo atômico dos diferentes elementos TR é um fator determinante das propriedades destes elementos (SOUZA, NASCIMENTON e GIESE, 2019). Os elementos TR apresentam o fenômeno conhecido como contração lantanídica, onde se observa a diminuição progressiva dos raios atômicos e iônicos com o aumento do número atômico (SOUZA FILHO e SERRA, 2014) Ademais Franzoi (2019) ressaltou e explicou que a contração lantanídica esclarece o fato de os lantanídeos possuírem raios atômicos e iônicos muito semelhantes, que diminuem sucessivamente ao longo da série, o que indica a razão ou motivo das suas propriedades serem análogas, bem como a ocorrência dos ETR serem sempre juntos na natureza, a complexidade das análises químicas e métodos de concentração/separação. Portanto, demonstrado experimentalmente, que as semelhanças notáveis entre as propriedades químicas dos elementos e seus compostos são a consequência de configurações eletrônicas tão semelhantes.

O potencial de ionização dos ETR não difere muito entre eles, entretanto os elementos são altamente eletropositivos e formam compostos que são essencialmente iônicos na natureza. Os ETR são preferencialmente trivalentes (Ln^{+3}), com algumas poucas exceções, em alguns deles também ocorrem nos estados +2 e +4. Estados de oxidação +2 podem ser mostrados pelo

Eu e Yb e +4 pelo Ce e Tb. Evidência para a ocorrência de estados +2 e +4 em sistemas naturais é substancial apenas para o európio e cério, Eu^{2+} e Ce^{+4} (MARTINS e ISOLANI, 2005). Esses estados são sempre menos estáveis que o +3 e ocorrem apenas em certas terras raras, sendo de muita importância quando se trata de metalurgia extrativa de terras raras, que está relacionada às suas estruturas eletrônicas e potenciais de ionização (KRISHNAMURTHY e GUPTA, 2015).

Parte desse fenômeno também é normalmente atribuído a efeitos relativísticos, devido à maior sensibilidade de elétrons s e p a tais fatores. Além de ser grande responsável pela similaridade química entre os lantanídeos, dados os seus raios atômicos/iônicos próximos, a contração lantanídica também faz com que os elementos pós-lantanídeos da série 5d também tenham grande semelhança com os elementos correspondentes do período anterior. Por exemplo, o zircônio é muito mais similar ao háfnio do que ao titânio, assim como o nióbio assemelha-se muito mais ao tântalo do que ao vanádio; tais observações ocorrem porque, nos pares Hf/Zr e Nb/Ta, os raios atômicos envolvidos são praticamente idênticos devido à contração lantanídica, embora os átomos possuam a mesma valência e pertençam a períodos diferentes (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016).

Devido à contração lantanídica e por formarem cátions com alta razão carga/raio, os ETR tendem a ter maior afinidade por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que explica a sua ocorrência natural quase que unicamente na forma de óxidos ou fluoretos (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016).

A contração lantanídea é importante para a compreensão do comportamento físico-químico dos ETR e separação em grupos de ETRL e ETRP (SADEGHI et al., 2013; SOUZA FILHO e SERRA, 2014). As diferenças químicas e físicas encontradas entre as TR são geradas pelas pequenas diferenças no raio iônico e em sua maioria resultam na classificação de TR em depósitos enriquecidos em lantanídeos leves ou lantanídeos pesados (CASTOR e HEDRIC, 2006). Além disso Franzoi (2019) definiu os subgrupos ETR leves (ETRL), também conhecidos como “céricos” e os ETR pesados (ETRP), também conhecidos como “ítricos” e declarou que existe contradições no que tange quais elementos pertencem a cada grupo. Pela definição de Röhr (2018) os ETRL vão do Cério até o Gadolínio (Gd), enquanto os ETRP compreendem do Térbio (Tb) até o Lu mais o Y, entretanto, também é difundida a inclusão do La (lantânio) aos ETRL e do Y (ítrio) aos ETRP (JHA et al., 2016; VONCKEN, 2016). Segundo Jha et al. (2016) o Sc não entra na classificação de leves e pesados, devido ao seu raio iônico ser menor em

relação aos demais.

3.3.2 Basicidade

Para as técnicas de metalúrgica extrativa a basicidade é de extrema relevância, pois essa propriedade define não somente a hidrólise de íons, bem como a capacidade com que sais incluindo oxianions se dissociam submetidos ao calor, as solubilidades relativas de sais de todas as naturezas e o equilíbrio de íons complexos (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016).

Os mais diferentes tratamentos de separação individuais dos ETR usam principalmente as pequenas diferenças na basicidade entre esses elementos TR, em consequência do encolhimento contínuo do raio iônico do lantânio ao lutécio. E assim, essa propriedade configura o fundamento dos processos de tratamento de separação bem como para técnicas clássicas de cristalização ou precipitação fracionada, tal qual procedimentos de troca iônica e extração com solventes (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016). A basicidade é influenciada diretamente pelo tamanho do raio iônico das TR (ANTONIASSI, 2019). Uma das propriedades mais importantes dos elementos terras raras é a basicidade, e está ligada ao tamanho do raio iônico que, e por sua vez, está associado à contração lantanídica (KRISHNAMURTHY e GUPTA, 2015).

Um elemento caracterizado básico tende a perder cargas negativas e ânions, e, desse modo, cátions com pouca atração por ânions ou elétrons (raio iônico grande) são considerados mais básicos do que aqueles fortemente atraídos. Portanto, a série contínua de basicidade dos ETR é decrescente desde o lantânio ao lutécio (bem como a solubilidade), com o ítrio e o escândio mostrando também taxas pequenas (baixos valores). O aumento do estado de oxidação das espécies interfere diminuindo a basicidade: $2+ > 3+ > 4+$ (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016).

Considerando apenas os raios iônicos, os ETR podem ser organizados da seguinte maneira em ordem decrescente de basicidade: $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$ (COSTA, 2020). Ao se analisar os íons de terras raras menos estáveis, temos que Ce^{4+} é menos básico que qualquer espécie +3, enquanto todas as espécies +2 são mais básicas que qualquer espécie +3. A diferença entre basicidade das espécies é uma das principais características que são exploradas nos processos de separação de ETR, sendo empregada em cristalização ou precipitação fracionada, além de métodos de troca iônica e extração com solventes (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016).

3.3.3 Reatividade dos ETR

Os metais de terras raras, em relação a reatividade, são de modo rápido oxidados quando expostos a umidade e elevadas temperaturas. De outro modo, na presença de ácidos minerais, ácidos orgânicos ou em bases fortes podem ser dissociados, por exemplo liberando NaOH.

Em geral, os ETR se dissolvem de modo acelerado em ácidos inorgânicos diluídos, contendo o hidrogênio implicado, e a taxa de dissolução adequada à concentração do ácido, até certo ponto. Para reações a taxas mais lentas o ataque químico é feito através de ácidos orgânicos. Por outro lado, para decomposição química com ácido fluorídrico, ocorre um rearranjo, fazendo com que os metais de terras raras resistam às reações, decorrente da formação de uma proteção sobre o metal na forma TRF_3 (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016). Nas reações com bases fortes, os ETR reagem lentamente e com bases fracas a reação não ocorre, provavelmente devido a formação de um hidróxido de TR insolúvel formando uma capa protetora sobre a superfície do metal (KRISHNAMURTHY e GUPTA, 2015).

De maneira geral, a versatilidade e especificidade dessas propriedades químicas dos elementos de terras raras atribuem aos mesmos, quando na forma elementar, características mecânicas, metalúrgicas, magnéticas, químicas, catalíticas, ópticas, elétricas, térmicas e radioativas com importância tecnológica, ambiental e econômica consideravelmente elevadas (HA-XEL et al., 2002; MASSARI e RUBERTI, 2013).

A reatividade de terras raras com a água varia a depender do metal. De modo geral, ETRL reagem de maneira lenta na presença água a temperatura ambiente e desenvolvem lentamente em temperaturas elevadas. Por sua vez, ETRP e as terras raras médias respondem de modo muito devagar, contudo, em águas de temperaturas muito baixas, o európio reage e forma o $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, liberando um hidrogênio (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2016).

As TR são enriquecidas na ferrugem da Terra, conhecidas como elementos litófilos, o que naturalmente ocorrem juntos porque todos são trivalentes, com exceção do Eu no estado $2+$ e do Ce no estado $4+$ (CASTOR e HEDRICK, 2006). A proporção dos diferentes estados de oxidação do Eu ou Ce em qualquer sistema dependerá das condições de temperatura, pressão, composição e redox (JONES et al., 1995). Em termos de reatividade, os metais de ETR são rapidamente oxidados quando em altas temperaturas e na presença de umidade (ANTONISSI, 2017).

3.4 TECNOLOGIAS APLICADAS PARA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Silva Jr. e Campos (2016) citaram em seus estudos, que as terras raras são quimicamente muito semelhantes, portanto, sua separação é difícil e consequentemente onerosa. Em vista disso, por muito tempo foi usado o método de concentração para os minerais TR “mischmetal” (uma mistura desses metais na forma metálica).

Devido sua alta similaridade química, como referenciado, separação e purificação dos ETR individualmente apresenta dificuldades, além de custo elevado. Em geral, o processo de extração das TR passa por etapas iniciais de beneficiamento físico, seguido de etapas de processamento químico (KIM e OSSEO-ASARE, 2012). Entre as mais diversas metodologias convencionais aplicadas para a separação das TR, tem-se a hidrometalurgia, que engloba técnicas de operações unitárias, onde a principal etapa é de reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso, bem como a prática da pirometalurgia pode ser usada, por sua vez, apesar de ser empregada industrialmente, envolve o emprego de altas temperaturas, com um consumo de energia consideravelmente alta (HAQUE et al., 2014).

Uma das técnicas de extração mais utilizada consiste no processo de lixiviação seguido da extração por solvente. A lixiviação extrai a substância (s) desejada (s) de uma matriz sólida através da dissolução por um agente lixiviante, que pode ser um ácido, uma base ou um sal, transferindo os metais presentes no minério para a solução, esta denominada licor ou lixiviado (TAKAHASHI, 2008). Na técnica de extração por solvente, o licor de lixiviação que contém o metal de interesse é colocado em contato com um solvente orgânico, sendo os dois imiscíveis, distribuindo-se assim o metal nas duas fases. A transferência do metal para a fase desejada depende da natureza do solvente e das condições de extração escolhidas (VERA, 2015).

Para os minérios de baixo teor, esses métodos convencionais geralmente exigem uma alta demanda de energia para gerar altas temperaturas ou dispõem do uso de maior quantidade de reagentes químicos, o que aumenta o custo do processo e a geração de resíduos (BARMETTLER, 2016). Diante disso, conta-se com a necessidade de buscar novas metodologias de extração de TR.

As terras raras apenas ficaram disponíveis em grande quantidade nos anos 1960, quando a Rhone Poulenc aperfeiçoou o processo de extração por solvente. No entanto, existem entre eles algumas diferenças, o que lhes confere a individualidade como elemento, tornando

possível aplicar determinados processos de separação. Alcídio (1994) citou como os processos de cristalização e precipitação fracionada, óxido-redução, formação de complexos e precipitação, por exemplo, puderam ser utilizados, tornando-os os processos clássicos mais aplicados para a separação dos elementos de terras raras. Contudo, devido aos estudos ao longo dos anos e o avanço tecnológico, foi possível verificar limitações nesses processos, os tornando obsoletos, na medida em que foram surgindo outros processos mais eficientes, como a troca iônica e a extração por solventes.

A separação dos elementos terras raras utiliza, principalmente, a diferença de basicidade entre os elementos desse grupo, pois esta característica influencia na solubilidade dos sais, hidrólise de íons e formação de espécies complexadas, as quais são propriedades utilizadas em diversas técnicas de separação (KRISHNAMURTHY e GUPTA, 2016).

3.5 EXPLORAÇÃO DE ILMENITA NO ESTADO DA PARAÍBA

Possíveis jazidas, de maneira economicamente viáveis, de ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2), monazita $[(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4]$ e zirconita (ZrSiO_4) (SCHNELLRATH et al., 2001) são encontrados no litoral brasileiro. No setor mineral nacional, comercialmente, destaca-se a mina de Guajú, localizada na Paraíba, pertencente ao Grupo Cristal, com produção de concentrados de ilmenita (SAMPAIO et al., 2001), zirconita, rutilo e cianita, destacando-se como exclusiva produtora de ilmenita na América Latina (SOUSA et al., 2014).

3.6 ILMENITA

Rodbari (2015) explicou que a ilmenita é um óxido de ferro e titânio (FeTiO_3) constituindo de Fe (36,8%), Ti (31,6%) e O (31,6%). Dana (1969) estabeleceu que o mineral pode ser considerado puro com os valores em torno de 53% de TiO_2 e em torno de 47% de FeO. Já Gonçalves (2019) acrescentou que a ilmenita ocorre como mineral principal em rochas alcalinas, intrusões gabroicas anortosíticas, maciços anortosíticos e pláceres fluviais e marinhos, entretanto, se concentra, principalmente, em areias de praias, conhecidas como depósitos de areias de placers (DEER et al., 1966). O principal objetivo da exploração de ilmenita é a concentração e comercialização do metal titânio.

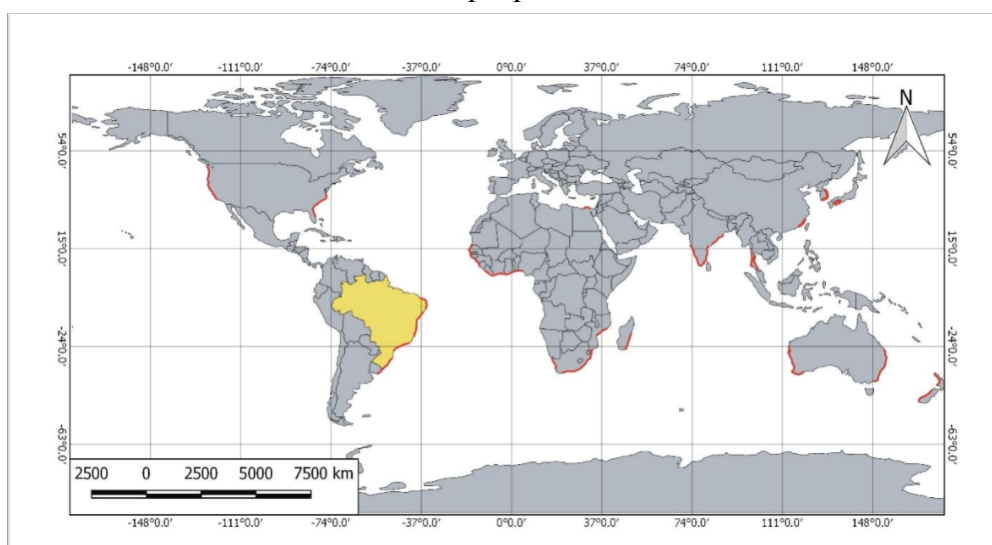
Dana (1969) determinou que a ilmenita é classificada como “mineral pesado” em função da sua alta densidade (entre 4,1 e 4,9 g/cm^3), superior à do quartzo (2,6 g/cm^3), o mineral quartzo está sendo usado como referência. Os principais minerais acessórios normalmente encontrados associados ao mineral ilmenita são zirconita, hematita, magnetita, titanomagnetita,

rutilo, espinélio, albita, apatita, monazita, calcita, microclina, olivina, pirrotita, biotita e quartzo. Geralmente, o quartzo é o mineral contaminante. O mineral ilmenita quando fresco e inalterado, é solúvel em H_2SO_4 e HCL , todavia, as formas alteradas são praticamente insolúveis em ácidos (GARNAR e STANAWAY, 1994).

Apresentando-se de forma sedimentar, cerca de 80% da ilmenita explorada no mundo é oriunda de depósitos de placers marinho (Figura 5). Ressalta-se que cerca de 88% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, enquanto que o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso (SOUZA FILHO, 2014). A distribuição mundial dos depósitos coincide com regiões costeiras da Austrália, Nova Zelândia, Sudeste da Ásia, Índia, Sul e Noroeste da África. Nas Américas ocorre nas costas leste e oeste dos Estados Unidos e no Brasil, desde o litoral do Rio Grande do Norte até o litoral do Rio Grande do Sul. Já houve ocorrências geológicas bem fortes no estado do Rio de Janeiro, sendo denominadas de areias pretas do Prado.

Uma característica importante da ilmenita é sua associação com a monazita, que é um mineral do grupo fosfato mais comum de elementos terras raras (ETR) (TOLEDO et al., 2004). A monazita, natural como mineral acessório da ilmenita, ocorre como reserva de óxido de tório em taxas que provavelmente variam de 1 e 20%. O tório é radioativo e deve ser isolado, sendo considerado como substância depreciada da recuperação da ilmenita (DANA, 1969).

Figura 5 - Localização dos principais depósitos de plácers marinho do mundo (em vermelho), com destaque para o Brasil.



Fonte: Modificado de Hamilton (1995)

3.7 MONAZITA

Nas praias, os processos naturais de intemperismo e erosão de rochas ígneas e metamórficas formam sedimentos que são transportados e depositados pela ação da água. A monazita pode ser encontrada em diversas concentrações nas areias (variando de alguns décimos até 60% da composição) (SURESHGANDHI et al., 2014; SPERANDIO, 2011). Em análise realizada, Coelho et al. (2005) comentaram que as areias do litoral do Nordeste brasileiro, as quais podemos identificar no litoral do município de Mataraca, exploradas pela Mina Guaju – PB, objeto de estudo para esse trabalho.

A monazita, que tem como composição química $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th}) \text{PO}_4]$, é um mineral fosfatado com teor de aproximadamente 70% em termos de óxidos de terras raras (OTR), que, como a bastnaesita, incluem Ce (cério), La (lantânio), Pr (praseodímio) e (neodímio) Nd, e representa, nos dias atuais, uma das principais fontes de ETR (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 1992; RIBEIRO, 2007). Sendo composto, sobretudo, por terras raras leves, que são as fontes mais ricas desses constituintes na crosta terrestre (ALCÍDIO, 1994). Ademais, vale observar que a monazita juntamente com a bastnaesita representam 90% das fontes de ETR (LUCAS et al., 2015).

Abraão (1994) acrescentou que ao contrário da bastnaesita, a monazita comercial pode conter tório em teores que variam de 6 a 12%, além de urânio, metais responsáveis pela radioatividade natural desse tipo de areais, todavia, a existência desses metais radioativos não tem muita significância para que se justifique a extração destes como subproduto valioso (VONCKEN, 2016; SPERANDIO, 2011). Essa alíquota de teor depende do tipo de depósito geológico que provem esse mineral.

De acordo com a *United States Environmental Protection Agency*, 2012, a monazita também pode conter ETR pesados. Entretanto, existe a predominância de ETR leves, o que se deve a menor temperatura e pressão de cristalização deste mineral. Bulatovic (2010) ressaltou que os depósitos placers são os depósitos mais importantes para a exploração de monazita uma vez que é possível concentrar partículas através de processos de separação gravíticos de alta capacidade. É sabido que o beneficiamento desses minerais TR é de difícil separação. Kim, et al. (2012) comentaram que após a etapa inicial de beneficiamento físico da monazita, na planta de beneficiamento, acontece o processamento químico. Esse tratamento poderá ser feito por meio de um processamento ácido, utilizando ácido sulfúrico ou por meio de um tratamento básico com NaOH.

O tratamento ácido da monazita depende de fatores como a razão ácido/minério, temperatura e da concentração do ácido. Conforme relatado por Santos e Ribeiro (2014) na decomposição da monazita por meio de “*baking*” ácido, onde pode ser utilizado ácido sulfúrico concentrado com temperatura entre 200-300°C, tempo controlado (2 horas). Seguido da lixiviação com água obtém-se os sulfatos solúveis de TR, enquanto as demais espécies permanecem insolúveis. No entanto, algumas substâncias contaminantes são lixiviadas juntamente, como por exemplo, Fe, Al e Th. É aconselhável que antes do processo de extração por solventes para separação das TR, alguma operação de purificação seja aplicada.

Entretanto, esse mineral é originado incluindo pegmatitos e granitoides, além de xistos e gnaisses paraderivados de médio e alto grau metamórfico, o que torna os processos de separação mais complexos. Ferreira (2017) demonstrou em seus estudos que se tratando de um mineral acessório, esse mineral pode ser encontrado ainda em carbonatitos, podendo destacar a incidência em depósitos do Araxá – Minas Gerais, Catalão I e II – Complexo Carbonalítico, Goiás, por exemplo. Além do sul da Bahia – Itambé, Espírito Santo - Castelo e Rio de Janeiro – Paraíba do Sul, o que difere na composição dos depósitos de placers na Paraíba, Mina Guaju (concentrado nos depósitos sedimentares do tipo placer em associação a outros minerais pesados).

3.8 MINA GUAJÚ: JAZIDA

A jazida de minério de titânio, conhecida como Mina Guaju, fica localizada na costa nordeste do Brasil, no litoral paraibano, no município de Mataraca - PB, a aproximadamente 125 km da capital da Paraíba, o município de João Pessoa. A mina que fica em Mataraca - PB, tem o volume de aproximadamente 0,9 km³ de extensão. Os direitos de exploração do minério são reservados a Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A – que foi unificada pela Global Cristal, a qual possui grande porcentagem do mercado internacional de dióxido de titânio - rutilo. De acordo com dados do antigo órgão DNPM (Departamento Nacional de Prospecção Mineral), era da mina Guaju 16% da produção mundial de ilmenita em 2012 (MTiO₃; óxidos de ferro, onde “M” na fórmula química da ilmenita significa algum metal entre ferro, magnésio, zinco ou manganês). Em termos de produção nacional, no Brasil, uma das maiores produtoras de ilmenita (FeTiO₃) continua sendo a empresa Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A, com oferta de 75% da produção nacional de concentrados de ilmenita e rutilo (TiO₂) (LIMA, 2014).

Nas diversas partes do mundo a exploração de minério de titânio é alcançada a partir

de dois tipos de depósito: classificados como primários e secundários. Nos depósitos primários, o titânio dar-se na forma de ilmenita associada a minerais de ferro. O rutilo é de difícil recuperação nesse primeiro tipo de depósito, se estabelece na crosta em camadas e aglomerados lenticulares, como mineral acessório em rochas metamórficas e plutônicas. Esse tipo de depósito não interessa ao escopo desse estudo, porém pesquisas realizadas em depósitos do tipo primários podem contribuir para as análises dos resultados. Um dos processos geológicos importantes para a formação desses depósitos é conhecido como segregação magmática, a ilmenita ocorre, em geral, associada a albita, zirconita, magnetita e etc (VELHO et al, 1998).

Nos depósitos secundários, os chamados placers - depósitos de areias de praia-, o teor de TiO_2 se apresenta mais elevado (MAIA, 2018). Os placers são constituídos, essencialmente, por areia de quartzo. A jazida da “Mina Guaju”, objetivo de estudo desse trabalho, é do tipo depósito secundário. O maior suporte à produção mundial de titânio decorre desses depósitos, ocorrendo originalmente os minerais ilmenita-rutilo. Neles, a ilmenita apresenta diversos estados de alteração, resultante de um processo de oxidação, que proporciona a lixiviação preferencial do ferro. Por essa razão, a manifestação de classes de minerais com maior teor de TiO_2 (rutilo, leucoxênio e anatásio) é observado. Nos dois tipos de depósitos, a ilmenita é de mais fácil ocorrência do que o rutilo, tendo reservas muito maiores do que as de rutilo, em todo o mundo. Segundo levantamento feito pelo DNPM (2016) o Brasil tem jazidas estimadas de um pouco menos de 250 milhões de toneladas de ilmenita. À vista disso, a ocorrência geológica de caráter ilmenita - rutilo surge comumente associada a outros minerais pesados, como zirconita e minerais de terras-raras (sobretudo, monazita e xenotima), além de magnetita e granada.

A ocorrência da ilmenita associada a monazita, é uma particularidade importante desse mineral, como citado anteriormente. O mineral de interesse para esse estudo é a monazita, fonte de elementos terras raras na forma de óxidos, e presente na Mina Guajú – PB. A monazita é conhecida como fonte de elementos terras raras leves, bem como a bastnasita. Embora, a monazita ocorra em baixos teores nos depósitos fluviais marinhos, cerca de 2% a 6%, é possível atender a recuperação da monazita por meio da concentração dos rejeitos, a partir do processo de separação (beneficiamento) do minério ilmenita, material esse que se encontra desposto em porções aterradas em local predeterminado nas dunas nas imediações da mina Guajú. Os bancos de areia aterrados guardam material por um pouco mais que 20 anos. É necessário um método de tratamento para isolar os metais tório e urânio que ocorrem associados ao mineral monazita. A caracterização dos rejeitos do processo de concentração poderá auxiliar na aplicação desse

método, bem como contribuir largamente na metodologia escolhida de concentração dos elementos terras raras, que estão presentes no mineral monazita da mina Guajú.

3.9 BENEFICIAMENTO DA MONAZITA EM DEPÓSITOS INCONSOLIDADOS

Como subproduto ou rejeito do beneficiamento de areias com minerais pesados (titânio e zircônio), é originada a monazita. Para realizar a extração do material a técnica de dragagem é o método de lavra mais frequente adotada para esses tipos de depósitos geológicos, apesar, ocorra extração pelo método de lavra em tiras (quando o depósito é seco ou não influenciado pelo nível da água). No método de lavra em tiras, ocorre o decapeamento da área, seguido pela retirada do material através escavadoras, e em seguida é coletado por pás carregadoras e transportado até a usina de beneficiamento.

No tratamento físico, os minerais pesados são concentrados por meio de uma combinação de métodos, em geral, as principais etapas na usina de beneficiamento consistem de separação densitária, magnética, secagem e separação eletrostática (VIEIRA, 1997; INB, 2006; SAMPAIO et al., 2001). Na fase densitária, obtém-se uma massa pesada, que por sua vez avança ao passo da separação eletrostática, que proporciona a separação dos minerais eletromagnéticos dos não eletromagnéticos. É nessa fase que a monazita é separada, bem como o zircão. Depois, os minerais não eletromagnéticos são separados entre si por meios magnéticos, já que a monazita apresenta certo grau de magnetismo, enquanto o zircão não, são separados dos demais minerais que compõe o minério de titânio. Os concentrados de monazita normalmente apresentam teores entre 55 e 65% de OTR, esses teores dependem do tipo de depósito geológico.

3.9.1 Operação na mina Guajú

No Brasil, a empresa Cristal atua na pesquisa mineral, exploração, processamento e venda dos minerais pesados, ilmenita-rutilo e cassiterita. Recentemente, a jazida localizada em Mataraca – Mina Guaju está se esaurindo e a produção foi interrompida, permanecendo bem pouca a produção por processos de concentração por via seca (sem necessidade de água) (VIEIRA e LINS, 1997).

O processo de exploração dos minerais na Mina Guajú é feito usando o método de lavra úmida, através da prática de dragagem, a céu-aberto. O desmonte é caracterizado por “desmonte mecânico”, a duna de areia é escavada com o auxílio da draga de sucção. Esse material retirado é despachado numa planta úmida flutuante, armada em lago artificial. Em

seguida, o minério removido é transportado por caminhões a uma usina de tratamento (planta fixa), com rota secas e úmidas de tratamento, a fim de separar a areia dos minerais de interesse (ilmenita) por separadores gravimétricos, magnéticos e eletrostáticos (SOUSA et al., 2014). As características de susceptibilidade magnética e condutividade elétrica dos minerais conduzem todo o processo. São obtidos diferentes produtos de concentrado de minerais pesados: ilmenita (97% em massa), rutilo (75%) e monazita (90%) (VIEIRA e LINS, 1997). Todo o material retirado, após a etapa de separação densitária é estocado no próprio local para ser reutilizado na fase final de recuperação dos terrenos lavrados.

3.9.2 Processo de beneficiamento que ocorre na Mina Guajú: método de concentração da ilmenita.

Para o minério extraído da mina Guajú a operação com dragas *bucktelime* ou *cutte-rhead-suction* é bastante favorecida, pois depósitos de placers ou “*mineral sands*” em que a quantidade de minerais grossos é mínima (SABEDOT, 2004). Em operações com draga, um lago artificial é construído para flutuação da draga e de uma planta de pré-tratamento dos minerais, no caso da Empresa Cristal, tem-se a Planta Flutuante de Concentração (PFC). Tanto a PFC quanto a draga são fixadas e movimentadas com auxílio de cabos que são ancorados nas dunas. A draga utilizada na Mina do Guajú é da marca holandesa IHC, chamada de “APOENA”. A draga é do tipo *bucket wheel*, contendo 14 caçambas que realizam o corte da frente de lavra (Figura 6).

Figura 6 - Draga “APOENA” utilizada na exploração de ilmenita na Mina Guajú.



Fonte: Moraes (2018)

O material lavrado pela draga é transportado até a Planta Flutuante de Concentração – PFC (Figura 7), onde passa por etapas de separação granulométrica e densitária até ser enviado

para a pilha de concentrado. A primeira etapa é a separação na peneira rotativa. O material retido, “oversize” (material de maior tamanho, porém de menor densidade, geralmente constituído de quartzo em sua maioria), desce em polpa e é descartado no lago artificial da mina. Em contrapartida, o material selecionado, “undersize” – o material passante na peneira (fração de material constituído por partículas de dimensões inferiores), é enviado para um tanque de armazenamento, o “surge bin”, que atua também como separador. A polpa resultante é injetada na parte inferior em fluxo ascendente rápido, fazendo com que algumas partículas finas, leves e boa parte da argila sejam retiradas da polpa principal. Nessa etapa, alguns minerais econômicos acabam não sendo recuperados. O “overflow”, partículas menores e menos densas são arrastadas em forma de espiral ascendente no equipamento, cai nas calhas e também é descartado no lago. Por sua vez, o “underflow”, partículas maiores e mais pesadas são arrastadas em formato espiral descendente para saída inferior do equipamento, é distribuído em duas linhas, linha A e linha B. As duas linhas apresentam as mesmas características, as mesmas vazões e produção. Então, a polpa segue e é despejada nos tanques gravimétricos, que por sua vez é direcionada para um conjunto de espirais.

Podem ocorrer 4 subprodutos em cada etapa no circuito de espirais: lama (partículas finas), rejeito (minerais leves), concentrado (minerais pesados) e misto (minerais pesados e leves que precisarão de mais uma separação). O concentrado, que forma uma pilha (Figura 8), é enviado por caminhões basculantes até as plantas fixas de beneficiamento. Os caminhões descarregam o concentrado em outra pilha pulmão ao lado da planta SMU - Separação Magnética Úmida (primeira planta de beneficiamento).

Figura 7 - Planta Flutuante de Concentração da Mina Guajú



Fonte: Moraes (2018)

Figura 8 - Pilha de concentrado



Fonte: Moraes (2018)

Após a pré-concentração, o concentrado de minerais pesados (ilmenita + monazita + cianita + zirconita + ganga) é encaminhado para as plantas fixas de concentração. São 4 plantas: SMU (Separação Magnética Úmida), VSI (Via Seca Ilmenita), VUZ (Via Úmida Zirconita) e VSZ (Via Seca Zirconita). O objetivo nas plantas fixas é concentrar os minerais econômicos principais, tais como: ilmenita, cianita e zirconita e etc. É de interesse desse estudo, quantificar e identificar o mineral monazita que é fonte de elementos terras raras leves, a partir dos produtos do processo produtivo da ilmenita.

É relevante ressaltar o estudo da recuperação da monazita a partir das porções de rejeito armazenadas nas dunas da mina Guajú, essas dunas guardam material por pouco mais de 20 anos, material proveniente dos processos de beneficiamento na planta de tratamento fixa, sejam elas das plantas SMU e VSI. Os rejeitos finais de cada etapa do processo de beneficiamento da ilmenita, foram alocados nas dunas de onde foram retiradas o minério, resultando na recomposição das dunas, o material do tipo rejeito é devolvido para a duna como recuperação das dunas. O rejeito que possui a maior quantidade de resíduos de monazita descartados no processo de beneficiamento da ilmenita, ficou aterrado todo esse período. Porém, vale advertir que esse material descartado que contém o mineral monazita é colocado em ambiente diferenciado dos demais rejeitos provenientes da produção (se resguardando de todos os cuidados necessários para o descarte e aterramento, já que o resíduo apresenta metais radiativos).

A Tabela 4 descreve as propriedades dos minerais considerados principais que são concentrados na mina e dos minerais identificados como contaminantes, já que não são o alvo principal de exploração da mina Guajú.

Tabela 4 - Propriedades magnéticas e condutoras dos minerais, em sua maioria, envolvidos no processo de concentração

Mineral	Magnético	Condutor
Ilmenita	Sim	Sim
Zirconita	Não	Não
Rutilo	Não	Sim
Cianita	Não	Não
Monazita	Sim	Não
Quartzo	Não	Não

Fonte: Will (2006)

3.9.3 Separação magnética úmida – SMU

A SMU é a primeira unidade de concentração de minerais pesados proveniente da PFC. O foco principal é a separação usando a susceptibilidade magnética dos minerais, dando origem a três produtos: magnético, não magnético e rejeito. O processo ocorre à úmido. A água é proveniente do Rio Guajú com mais de 90% de reuso. Portanto, os minerais concentrados, derivados da etapa de concentração da PFC, são ilmenita e monazita como minerais magnéticos (o minério segue por uma correia transportadora e forma uma pilha de pré-concentrado de ilmenita que alimentará a etapa Via Seca Ilmenita – VSI), a zirconita, o rutilo, a cianita como minerais não magnéticos (passa por um hidrociclone e será armazenado para alimentar a Via Úmida Zirconita – VUZ) e o rejeito caracterizado pelo mineral quartzo. A Tabela 5 representa a produção diária em toneladas na etapa de Separação Magnética via Úmida.

Tabela 5 - Produção diária da SMU

SMU	PRODUÇÃO (ton)	MINERAIS PESADOS (MP)	TiO ₂ (%) (ilmenita)	ZrO ₂ (%) (zirconita)	P ₂ O ₅ (%) (monazita)
Alimentação	696,80	79,60	31,20	10,13	0,28
Magnético	393,30	98,46	50,35	1,39	0,48
Não-magnético	225,60	70,95	2,57	23,58	0,11
Rejeito	77,90	31,88	9,70	0,95	0,07

Fonte: Empresa Cristal, adaptado por Moraes (2018)

3.9.4 Via seca ilmenita

O processo desenvolvido por esta unidade (V.S.I) consiste basicamente em separar o material magnético do não-magnético que ainda existente no produto magnético da SMU. Com

o intuito de provocar um enriquecimento do produto de 51% para 54% em TiO_2 (observar Tabela 5). A unidade recebe o material ainda úmido que, após aquecido numa fornalha, passa a trabalhar com material seco e aquecido. A matéria-prima ideal a ser analisada, seria esta, para a realização desse trabalho. O material crítico é originário dessa etapa de separação. O minério chega nessa etapa incluindo minerais do tipo ilmenita e monazita. O mineral de maior interesse para esse estudo é a monazita, que é mineral acessório de minerais pesados e contém elementos terras raras (ETR), porém por esse mineral incluir espécies de tório e urânio, que são elementos radioativos, e por motivos pandêmicos (Pandemia do Corona Vírus – 2020) para assegurar o transporte seguro do material, a empresa Cristal não pôde disponibilizar essa matéria-prima para estudo. Para uma melhor amostragem e atingir os objetivos propostos, a seleção dos alvos coletados é de suma importância, todavia, pode-se comprovar através de estudos de caracterização a composição do minério que é explorado na mina.

O processo de separação na VSI é dividido em dois tipos: A separação magnética e a eletrostática. Na primeira, as partículas são separadas por diferença de susceptibilidade magnética. Na eletrostática, os minerais são separados por variação de condutividade elétrica (observar Tabela 4). Sendo assim, os minerais separados nessa etapa do beneficiamento são: a ilmenita da monazita, a monazita não condutora, mas a ilmenita é, logo a qual segue no processo de concentração, por sua vez a monazita é destinada para o rejeito. E assim, a porção de minerais magnéticos nessa fase sai como rejeito, é logo retirado da usina de beneficiamento e descartado por causa do alto teor de P_2O_5 (monazita). Um buraco é escavado nas dunas que estão em recuperação e o rejeito é enterrado. Observar que o mineral ilmenita é magnético e condutor, por sua vez, o mineral monazita é magnético, mas não do tipo condutor. Devido ao uso de separadores eletrostáticos, todo o processo é a seco. Existem resíduos do mineral hematita (mineral magnético), significativos, como não são importantes no estudo, não foi descrito.

A empresa Cristal não teve interesse ao longo desses anos de operação e nem atualmente de concentrar o mineral monazita. Logo, é protocolo a empresa reduzir o teor desse mineral ao longo do processo de beneficiamento, chegando a ser quase que totalmente descartado. Todavia, o concentrado de Ilmenita nessa fase, precisa apresentar um teor mínimo de 54% de TiO_2 . Observando mais uma vez a Tabela 5, o teor de P_2O_5 no magnético fica em torno de 0,48%. A VSI tem a obrigação de reduzir esse teor. Nos casos de venda para a planta da empresa Cristal na Bahia, o teor máximo de P_2O_5 no concentrado de Ilmenita é de 0,10%, analisar Tabela 6, porcentagem de produção diária da planta fixa via seca ilmenita. Para casos de exportação,

esse teor pode variar, no caso da França, o teor máximo é de 0,05% (MORAES, 2018).

Tabela 6 - Produção diária da VSI

VSI	PRODU- ÇÃO (ton)	MINERAIS PESADOS (MP)	TiO ₂ (%) (ilmenita)	ZrO ₂ (%) (zirconita)	P ₂ O ₅ (%) (monazita)
Alimentação	367,30	49,60	31,20	0,99	0,41
C. Ilmenita	307,20	98,46	54,85	0,26	0,10
Não-magnético	4,80	70,95	4,22	15,52	0,11
Rejeito	55,30	31,88	24,90	3,77	2,15

Fonte: Empresa Cristal e adaptado por Moraes (2018)

Ferreira (2006) examinou o concentrado de Ilmenita da Mina do Guajú e observou a seguinte composição mineralógica descrita na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição Mineralógica do Concentrado de ilmenita.

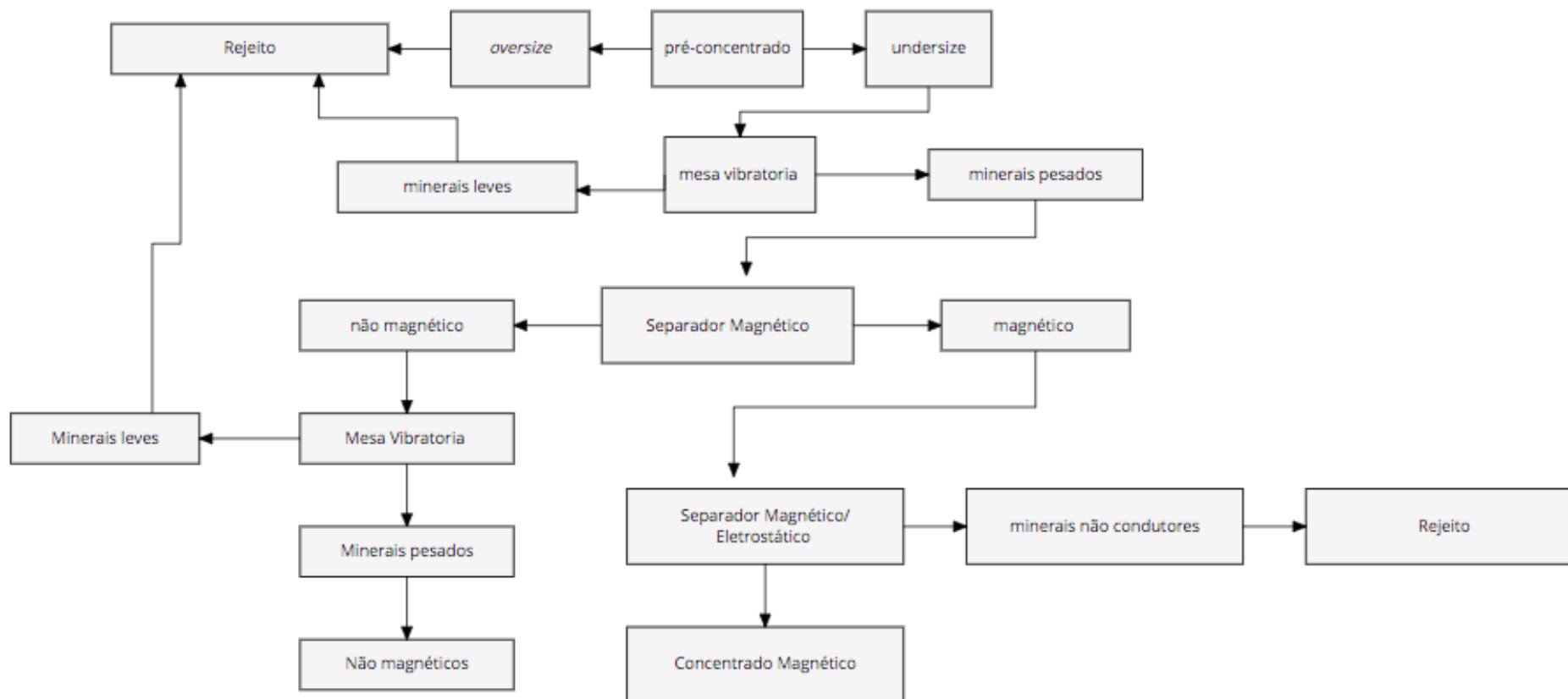
MINERAL	COMPOSIÇÃO (%)
Ilmenita	95,3
Leucoxeno	3,36*
Monazita	0,1
Zircão	0,17
Cianita	0,02
Outros	0,69
Total	~ 100

*concentrado por ter as mesmas propriedades da ilmenita

Fonte: Empresa Cristal, adaptado por Moraes (2018)

Para melhor representar os tipos de minerais concentrados em cada fase que ocorre na mina, foi reproduzido o fluxograma de concentração (Figura 9), para demonstrar o fluxo do processo produtivo e a linha final dos produtos e rejeitos.

Figura 9 - Fluxograma concentração dos minerais de interesse e monazita da Mina Guajú



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa seção descreve os materiais e métodos usados neste trabalho.

4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL QUE FORNECEU O MATERIAL DE ESTUDO

O estudo foi realizado a partir de material cedido pela Empresa Cristal Pigmentos do Brasil Ltda (antiga Companhia de Mineração Millennium). Esta companhia mineradora realiza a produção de dióxido de titânio a nível nacional, e tem a concessão da Mina Guajú. A matéria-prima do estudo é proveniente desta última, localizada no município de Mataraca, no estado da Paraíba, Brasil (Figura 10) e a frente de lavra (Figura 11). Toda a coleta foi realizada no segundo trimestre de 2021.

Figura 10 - Localização da Mina Guajú



Fonte: Empresa Cristal, adaptado por Moraes, 2018.

Figura 11 - Frente de lavra



Fonte: Moraes (2018)

4.2 MATERIAIS

Para os ensaios foi utilizada uma matéria-prima proveniente do rejeito da primeira fase do beneficiamento do minério de titânio da Mina Guajú – PB. Aproximadamente 5kg de minério de titânio foram doados pela companhia. A primeira fase de processamento do minério, para a concentração da ilmenita, equivale a etapa de separação densitária (por densidade) – material pesado concentrado (ilmenita, monazita, cianita, ferro, alumínio) segue para a planta de alimentação, dando seguimento ao processamento do concentrado, em contrapartida o material considerado leve (primeiro rejeito), é destinado para o lago da mina constituindo a reposição das dunas. Ao longo do processo de beneficiamento existem quatro totais de minerais caracterizados como rejeitos, materiais leves (possivelmente quartzo), não magnéticos (provavelmente cianita) e não condutores (monazita).

O material foi coletado na pilha de rejeito da unidade de processamento mineral, pelo superintendente operacional da mina, por meio do ensacamento, etiquetado e pesado. O rejeito coletado foi originado da planta de pré-tratamento dos minerais (primeiro rejeito), a Planta Flutuante de Concentração (PFC), o qual acredita-se conter alto teor de quartzo, já que é uma espécie de densidade leve e de abundância no material coletado (primeiro rejeito).

Em seguida uma porção da amostra, em seu estado natural, foi peneirada em quatro frações de tamanho, as quatro classes de tamanhos usadas no peneiramento foram: 28# (Tyler) tamanho 0,595mm, 35# (Tyler) tamanho 0,420mm, 48# (Tyler) tamanho 0,297mm e 65# (Tyler) tamanho 0,210mm. Uma outra porção do material foi moído, até a granulometria < 200

malhas, e assim reduzido a pó, homogeneizado, para que as análises químicas fossem realizadas. Uma amostra do material foi separada e preparada, sendo reduzida a #200 (Tyler), ou seja, a um tamanho de partícula de 0,074 mm.

A seleção da amostra se deu pela disponibilidade e entendimento do fluxograma produtivo da Mina Guajú. De tal modo, é importante entender que o processo de concentração do minério, imprime diferenças evidentes nas amostras. Pois, o material que é resíduo na primeira fase de concentração do minério de titânio, para a concentração da ilmenita, é expressamente diferente do rejeito gerado ao final do processo, em termos de concentração de minerais.

Portanto, uma amostra da alimentação da usina, após a pré-concentração, não é muito diferente de uma amostra do concentrado da PFC, que sofreu apenas separação por densidade, mas difere fortemente de uma amostra que provem a fase da VSI - Via Seca Ilmenita, que já passou por processos de separação magnética e eletrostática, amostras de rejeitos após essas fases de beneficiamento provavelmente contém uma maior porcentagem de teor de elementos terras raras, pois entendendo o fluxo produtivo da concentração da ilmenita na mina Guaju, é possível que esses rejeitos abarquem significativamente maior concentração de monazita, que é a fonte de terras raras. Mas o produto da fase de processamento da Mina Guajú VSI (via seca ilmenita) foi inviável por falta de transporte e coleta adequados, já que esse material tem substâncias radioativas. Conduto, o estudo é conduzido com análises realizadas com o material do rejeito da PFC.

4.3 PREPARAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS

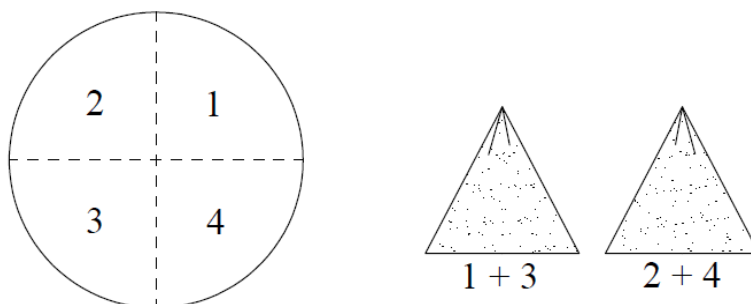
A preparação física foi realizada no Laboratório de Operações Unitárias – LOU, pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) no Centro de Tecnologia (CT) do Campus I da Universidade Federal da Paraíba. O primeiro procedimento feito, após a coleta, foi o quarteamento da amostra, cujo propósito é reduzir o volume da matéria-prima sem prejuízos de descaracterização. Como o material foi retirado para experimentação da pilha de rejeito da PFC, (Figura 12) e por se tratar de uma amostra sólida, utilizou-se um quarteador tipo Jones. Em seguida a amostra foi seca em estufa com a temperatura controlada.

Figura 12 - Porção da amostra retirada da pilha de rejeito da PFC da mina Guajú.



Imediatamente após o material ter sido devidamente seco, foi realizado o quarteamento de bancada, que consiste em formar uma pilha cônica com a amostra, subdividi-la em quatro regiões aproximadamente iguais e fazer a separação de quartos opostos (1 e 3) e (2 e 4) (Figura 13). Caso selecionado o primeiro quarto (1 e 3), descarta-se o segundo quarto (2 e 4) e vice-versa. Se fosse necessário dividir ainda mais a amostra, tomar-se-ia uma destas pilhas e repetiria-se a operação até ficar a quantidade desejada.

Figura 13 - Demonstração do quarteamento da amostra



Fonte: Franzoi (2019)

Para este estudo, retirou-se alíquotas para as análises físicas, realizar caracterização granulométrica e seguintes para as análises químicas. Na preparação da amostra para as análises

químicas, foram realizadas operações de moagem, também realizadas no LOU-UFPB, Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal da Paraíba, o equipamento disponível para a cominuição do material é um moinho de uma bola com câmara fechada de bancada (Figura 14). O processo de moagem aconteceu com o tempo definido por amostra, em 15 minutos. E, assim, reduzindo as partículas de minério em uma faixa de tamanho em 0,074 mm. Em seguida, a amostra foi encaminhada a realização das análises químicas de caracterização DRx e FRx.

Figura 14 - Moinho de uma bola com câmara fechada de bancada



4.4 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Uma alíquota de 200,46 g da amostra após ser quarteada e seca de minério de titânio foi peneirada num agitador eletromagnético (Figura 15), composto por um conjunto de peneiras utilizando a série de Tyler, sendo separadas com relação à faixa granulométrica desejada. Foram selecionadas as peneiras de abertura de 0,589mm (28#), 0,417mm (35#), 0,295mm (48#) e 0,209 mm (65#). Os ensaios de distribuição granulométrica foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal da Paraíba.

Figura 15 - Agitador eletromagnético de peneiras



4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRx)

A análise mineralógica por difração de raios-x (DRx) foi realizada em equipamento difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV no Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais – LACOM da Universidade Federal da Paraíba -UFPB. Para a análise na amostra estudada, foi cometida uma varredura no intervalo de 4 a 65 graus com passo de 0,02 graus e velocidade de 0,50 (graus/min). Com os dados gerados a partir da análise, foi produzido o difatograma no *software Origin* relacionado.

A difração de raios-x é uma poderosa técnica utilizada para identificar mineralogicamente os compostos cristalinos em rochas, solos e partículas, fornecendo informações sobre a mineralogia da amostra. Em seguida a realização do teste, a identificação das fases cristalinas foi feita adotando método comparativo com material técnico disponível na literatura, desempenhando comparações dos difratogramas acessíveis do banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) usando o *software Diffrac.Eva*.

4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O preparo da amostra para a análise de fluorescência de raios-x também ocorreu no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal da Paraíba, onde o material passou

por processos de quarteamento e moagem, os quais já foram previamente já descritos. A análise quantitativa foi realizada no LAQ - UFPB, Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

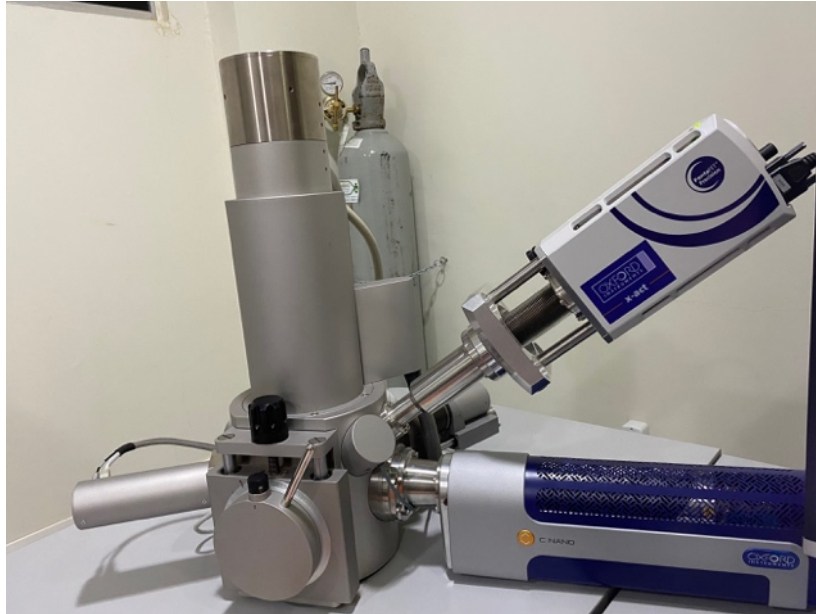
Com a alíquota de amostra quarteada, seca e em seguida pulverizada, foi confeccionada uma pastilha fundida. A pastilha foi preparada em unidade de grama da amostra pulverizada e de um agente fundente, em cápsulas de alumínio. Logo após, a amostra e o fundente são transferidos e misturados em cadinhos de porcelana, homogeneizando a mistura com auxílio de um bastão. Na sequência, os cadinhos são colocados em forno mufla. Em seguida, a pastilha foi desmoldada do cadinho e etiquetada para esta análise química quantitativa.

A determinação dos elementos majoritários na amostra foi realizada por fluorescência de raios X, em um espectrômetro disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural, que pertence ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, Campus I. Os resultados reportaram as quantidades em percentual dos elementos químicos que compreendem a amostra em caráter de óxidos. Diante disso, com a amostra analisada foi possível identificar os presentes.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

A avaliação qualitativa e semiquantitativa dos elementos químicos presentes nos diversos minerais constituintes da amostra foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS). A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com equipamento da marca TESCAN, modelo Vega3T no fio, munido com sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDS), Figura 16, foi realizada no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas, que pertence ao departamento de Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Campina Grande, Campus I. A amostra foi analisada “*in natura*”.

Figura 16 - Equipamento para realizar análises de MEV-EDS

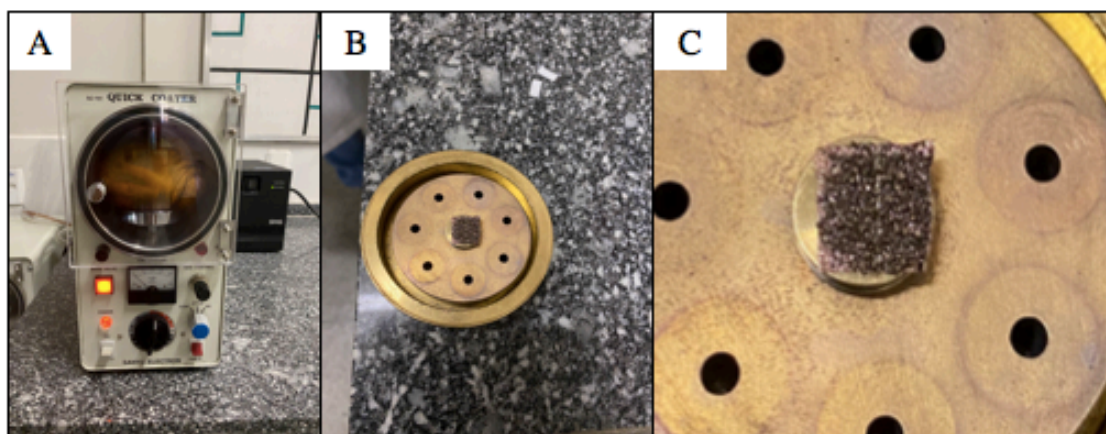


A amostra foi preparada sendo prensada e recoberta utilizando o método de pulverização e metalização através de uma película (filme) de ouro sobre o material a ser analisado. Por fim, a alíquota foi levada para o equipamento de microscopia e assim realizar os procedimentos de análise, gerando micrografias do material.

Como o material utilizado não é eletricamente condutor, como as amostras de metais são por exemplo, a amostra tem que ser metalizada com um filme de algum metal como por exemplo C, Al ou Cu. A amostra estudada foi fixada em um porta-amostra e recoberta com um filme de Au através do processo de metalização (Figura 17 - A) realizado no Laboratório de Análises e Ciências Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. O recobrimento da amostra com ouro é realizado à temperatura ambiente em evaporador a vácuo.

A técnica analítica constituiu no uso do feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a face da amostra por varredura e em pontos específicos (*spots*). Um feixe de elétrons de pequeno diâmetro varre a superfície da amostra e em pontos específicos (a determinado grau), assim é a análise. As análises composicionais foram desempenhadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de raios X *Oxford Instruments X-MaxN* acoplado ao microscópio.

Figura 17 - Amostra sendo fixada no porta-amostra e recoberta com filme de Au. A) Equipamento para metalização do material; B) Amostra fixa no porta-amostra e metalizada e C) Aproximação da amostra metalizada



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na literatura, foi possível reunir alguns trabalhos, poucos, com resultados significativos para estudos de caracterização tecnológica desenvolvidos para o material de estudo escolhido para esta pesquisa, o mineral monazita, porém para depósitos de terras raras em complexos alcalino brasileiros, em geral se têm uma maior quantidade de trabalhos expressivos reunidos nos últimos 20 anos, sendo assim, trabalhos para os depósitos localizados em Poços de Caldas – MG, Catalão – GO e Araxá – MG. Além disso, essas pesquisas tratam, na maior parte dos casos, do desenvolvimento tecnológico de métodos de concentração não usuais, devido ao entrave encontrado nas tentativas de concentração até então realizadas (VIEIRA e LINS, 1997). Existe uma clara dificuldade nos métodos de separação para ETR utilizadas ao longo dos anos, e atualmente, muitos estudos são desenvolvidos com essa tendência. Contudo, o objetivo desse trabalho foi caracterizar materiais proveniente do rejeito do processo produtivo do minério de titânio. E seria benéfico sugerir como trabalhos futuros a se propor métodos de recuperação de minerais TR em depósitos geológicos sedimentares.

As características mineralógicas básicas, físicas e químicas, levantadas na literatura estão descritas por Mariano (1989); Lapido- Loureiro (1994); Viera e Lins (1997); Neumann e Valarelli (2001); Toledo et al. (2004); Antoniassi et al. (2015); Neumann e Medeiros (2015); Testa et al. (2017) entre outros. Apesar de uma certa quantidade desses estudos, em sua maioria, terem sido realizados para caracterizar depósitos carbonatíticos, no tocante as quantidades de ETR presentes em depósitos sedimentares (placers), eles são insuficientes e grande parte está descrita em trabalhos mais antigos. Entretanto, esses estudos foram de grande auxílio nas discussões dos resultados desse trabalho.

As características mineralógicas e químicas da amostra analisada são apresentadas nos itens dessa seção. Os resultados obtidos através dos ensaios químicos e físicos utilizados para a caracterização da amostra de rejeito de minério de titânio são apresentados.

5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

O mineral monazita, que é a principal fonte de elementos terras leves, se manifesta de preferência, com predisposição a concentrar-se em granulação fina e sobretudo abaixo de 0,020 mm (ANTONIASSI, 2017). Esse essencial portador de ETRL, seguido da bastnaesita, é também um dos minerais que mais se revelam em depósitos alcalinos e majoritariamente em depósitos sedimentares. No processamento mineral da ilmenita, destaca-se o quartzo e os óxidos de

alumínio como elementos majoritários nos rejeitos com frações que compreendem os tamanhos nas faixas de 0,425 mm e 0,053 mm, respectivamente (BRAGA, 2019).

O grau de liberação em minerais de terras raras ocorre em frações granulométricas, sobretudo, muito finas, e assim, dificultando, dessa forma, os processos mecânicos de separação como a moagem. Essa operação unitária requer alto consumo de energia (grupo/classe moedor, também). Na maior parte dos casos se concentram em agregados complexos com a ganga (contaminante) ou como limitadas inclusões. Diante disso, destaca-se a possibilidade de maior teor de minerais portadores de terras raras nos rejeitos dos processos de beneficiamento de minerais substanciais.

Foi realizado experimento de distribuição do tamanho de partícula, o que possibilitou expressar as porcentagens em massas dos elementos da amostra e possibilitou avaliar o efeito do tamanho de partícula na concentração de ETR. A partir da amostra selecionada foi observado o material passante em gramas nas peneiras da série de Tyler (Tabela 8) e ilustrado por meio de gráfico na Figura 18.

Figura 18 - Gráfico da distribuição de partículas.

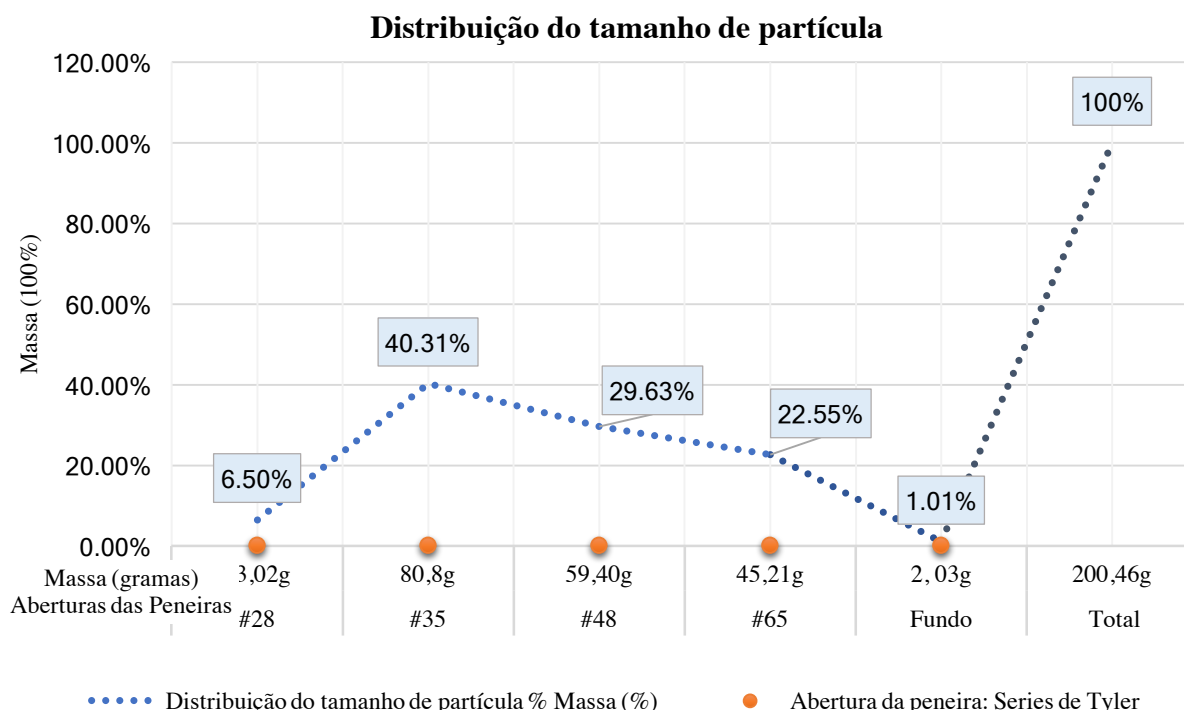


Tabela 8 - Distribuição do tamanho de partícula

Peneiras Utilizadas (Tyler)	Massa (g)	Massa (%)
#28	13,02	6,495
#35	80,8	40,307
#48	59,40	29,631
#65	45,21	22,553
Fundo	2,03	1,012
<i>Total</i>	200,46	100

A amostra do depósito estudado mostrou várias proporções de grossos, com 29,63% de massa retida em 0,030 mm, porém apresentou proporções quase semelhantes de material passante em 0,209 mm, de 22,553%. Contudo, a massa de maior representatividade na amostra foi 80,8 g que representa um montante da amostra de 40,307% de material retido em peneira 35# Tyler, o que significa partículas de 0,417 mm de tamanho.

É sabido que partícula de mineral quartzo tem fração de 0,455 mm, assim, o resultado obtido indicou que se tratava de um material rico quartzo, pois através do peneiramento observou-se que a massa com a maior quantidade em gramas retida na peneira #35 Tyler foi de 80g, o que representa 40,307% em grãos da amostra no tamanho de partícula de 0,417 – 0,425 mm.

Além da influência do tamanho dos grãos na concentração do mineral ilmenita, na amostra, a densidade também é determinante para os processos de separação. A amostra colhida é produto da separação por peneiras e mesas vibratórias. E traz consigo as impressões desses processos de concentração. Representando o produto do rejeito da PFC. Portanto, com base em estudos realizados por Kim (2019), observou-se que a separação por densidade pode facilmente separar os compostos pesados dos leves, e assim separar o quartzo de baixa densidade (2,65 g/cm³) da ilmenita (4,8 g/cm³) e da monazita (4,8-5,5 g/cm³), que têm uma alta densidade. A partir disso, dado que essa amostra foi retirada do rejeito da PFC (fase de pré-concentração do concentrado de ilmenita), confirma-se a possibilidade de maior ocorrência de quartzo. Essas implicações referem-se as maiores informações sobre o rejeito, que naturalmente tem maior quantidade de quartzo e é considerado contaminante.

A monazita é o mineral principal em estudo portador de ETR, que demonstra maior concentração na faixa de tamanho de partícula abaixo de 0,038 – 0,04 mm, ou seja, 38 μm . E corresponde ao melhor grau de liberação nas faixas de tamanho abaixo de 0,15 mm, o que significa 150 μm (SILVA, 2018). Subentendia-se que o grau de liberação das amostras seria elevado, pois amostras de minerais provenientes de minérios de depósitos de placers tem graus de liberação altos, em oposição a amostras de minérios provenientes de depósitos carbonatos e fosfatos (KIM, 2019).

Os elementos TR encontrados no mineral monazita são Ce, La e Nd e Y, e apesar de não ter sido realizado análise granulométrica nessas frações de tamanho de grãos apresentadas anteriormente, os principais ETR encontrados foram Ce, La e Nd, que apresentam grãos cada vez mais nas faixas de tamanho de partículas mais finas do produto de rejeito, que possivelmente estão presentes nas fases finais do beneficiamento do mineral substancial, como ilmenita. Entretanto, pôde-se encontrar traços desses elementos comprovados na análise complementar de EDS, a partir da matéria-prima desse estudo. Udayakumar (2020) comprovou baseando-se na análise da distribuição granulométrica apoiada pela análise de MEV-EDS, a maioria dos grãos de monazita estavam presentes nas frações de tamanho de partícula de 170-210 μm , que são grãos em faixas de tamanho abaixo de 0,20 mm.

Ainda, considerando as etapas de concentração do mineral ilmenita, em contrapartida ao material que é descartado da planta de pré-tratamento, têm-se o material passante da PFC, que é composto por minerais pesados, o qual é levado para a alimentação da usina de tratamento. Os minerais que compõem o material passante são ilmenita, monazita associada, cianita e ainda vestígios de quartzo, alumínio e ferro. Entretanto, graças as suas densidades semelhantes, ilmenita e monazita são difíceis de distinguir umas das outras.

Como resultado, o método de separação magnética pode ser considerado uma abordagem eficaz para diferenciar ilmenita da monazita e quartzo. É nesse momento que ocorre a etapa de separação magnética no processo produtivo do mineral ilmenita na mina Guajú, chamada de SVI, ilmenita é um mineral do tipo magnético e condutor (eletrostático), contudo, monazita é magnética, mas não um material eletrostático, e assim o mineral monazita qualifica o rejeito dessa fase e por sua vez ilmenita é concentrada. O quartzo por sua vez não é um mineral magnético e nem tão pouco condutor (eletrostático) e continua sendo eliminado nas etapas de concentração, representando do mesmo modo os rejeitos de algumas das fases de concentração ao longo do processo produtivo. Kim (2019) afirmou que a separação por densidade pode ser uma abordagem eficaz para extrair minerais de ganga de densidade leve como o quartzo (densidade = 2,65 g/cm³) e a ortoclase (densidade = 2,55 g/cm³), pois os principais minerais valiosos da amostra compreendem densidades elevadas (4,0-6,0 g/cm³), que seriam ilmenita e monazita,

que de fato ocorrem em maiores porcentagens de teores nas fases de processamento posteriores SVI-ilmenita ao pré-tratamento feito na PFC.

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA

As características químicas da amostra são apresentadas nos itens a seguir. Os principais óxidos constituintes da amostra foram definidos por FRx (fluorescência de raios-x). Além disso, as espécies minerais foram qualificadas pela análise de Difração de raios-x, e pôde-se estudar morfologicamente e qualitativamente a amostra por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura.

5.2.1 Resultados da análise por Difração de raios-X

Por meio de correlações com a literatura, adotando os estudos realizados por Kim (2019) para caracterização do mineral monazita com origem em depósitos de placers, e com o auxílio da técnica DRx, foi possível identificar os principais minerais constituintes da amostra. Estes foram expostos pelos perfis padrão de DRx (Figura 20). Nos resultados apontados por Kim (2019) monazita e ilmenita foram observados como minerais-alvo para o processo de beneficiamento (Figura 19a), enquanto que o quartzo foi considerado, de preferência, um mineral principal de ganga na amostra (Figura 19b). Diante disso, era o esperado que ocorresse com a amostra desse estudo. Após os testes de DRx, embora sabe-se que o mineral-alvo no processo de beneficiamento na mina Guajú, seja apenas ilmenita, a monazita no processo de tratamento desse estudo, ocorre como mineral acessório, assim, resíduo.

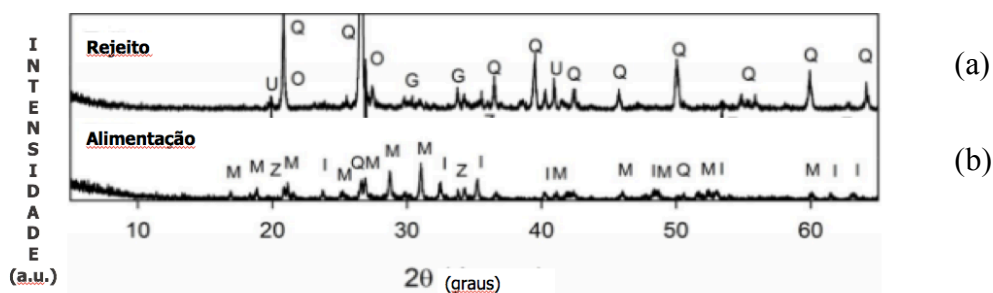
Como resultado, observando o difratograma gerado mediante a análise de DRx realizada na amostra (Figura 20), o mineral identificado predominante foi o quartzo, e isso pode ser explicado pelo fato da amostra ter sido coletada do rejeito da etapa de pré-concentração do minério de titânio, pode-se corroborar essa informação com os estudos complementares de MEV-EDS e além disso, foi possível observar a presença de traços de ETR na amostra.

O estudo de Kim (2019) apresentou uma maior concentração de ETR contida numa amostra de minério de titânio proveniente de depósitos do tipo placer do que a concentração encontrada neste trabalho. Entretanto, a amostra analisada em sua pesquisa foi recolhida do concentrado de ilmenita, ou seja, a amostra foi coletada da alimentação da planta de beneficiamento do concentrado ou da fase final de beneficiamento, em outras palavras, o rejeito final.

Assim, Kim (2019) afirmou que, como resultado, a monazita é o principal mineral caracterizado contendo ETR numa amostra avaliada originária da alimentação da planta principal de beneficiamento e a ilmenita foi o mineral alvo de óxido de ferro encontrado (Figura 19b). Ademais, outras duas espécies minerais principais foram identificadas, o quartzo e um número pequeno de minerais aluminossilicatos, que incluem alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), foram identificados como minerais de ganga ou contaminantes.

Esses últimos resultados são similares aos encontrados neste trabalho, o que veio a ser corroborado na análise de FRx, as amostras são do mesmo tipo de ocorrência geológica, porém diferem da coleta estabelecida pontualmente do tratamento do minério. Provavelmente, o mineral principal de óxido de ferro é a hematita (Fe_2O_3), afirmação justificada em função da análise de fluorescência de Raios X. Ainda de acordo com o difratograma ilustrado na Figura 19a, referente a análise do material rejeito, corroborado nesse trabalho pelo padrão de difração de Raios X encontrado analiticamente, ilustrado na Figura 21. O difratograma referente da amostra de rejeito é naturalmente análogo ao difratograma encontrado na análise de difração de Raios X deste trabalho.

Figura 19 - Difratogramas de produtos do processo de beneficiamento: a) Difratograma de uma amostra proveniente do rejeito da pre-concentração do minério de titânio. b) Difratograma de amostra originária da alimentação do planta de beneficiamento principal. Q: Quartzo; M: Monazita; I: Ilmenita; Z: Zirconita e U: Moscovita.



Fonte: Kim (2019) modificado pela autora (2021)

Figura 20- Difratoograma referente a amostra do rejeito da pré-concentração do minério de titânio

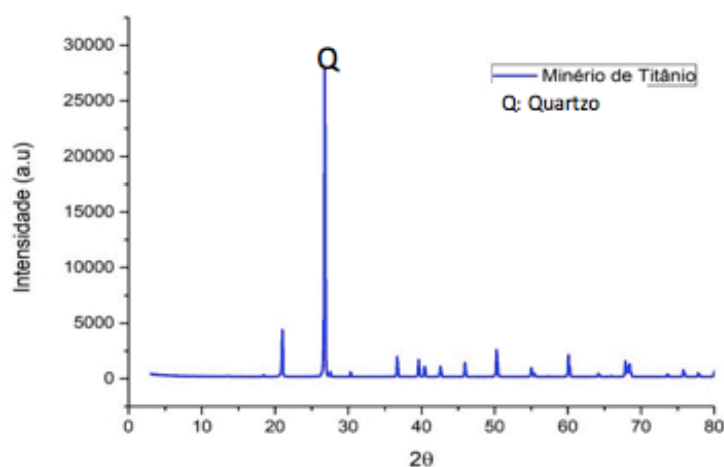
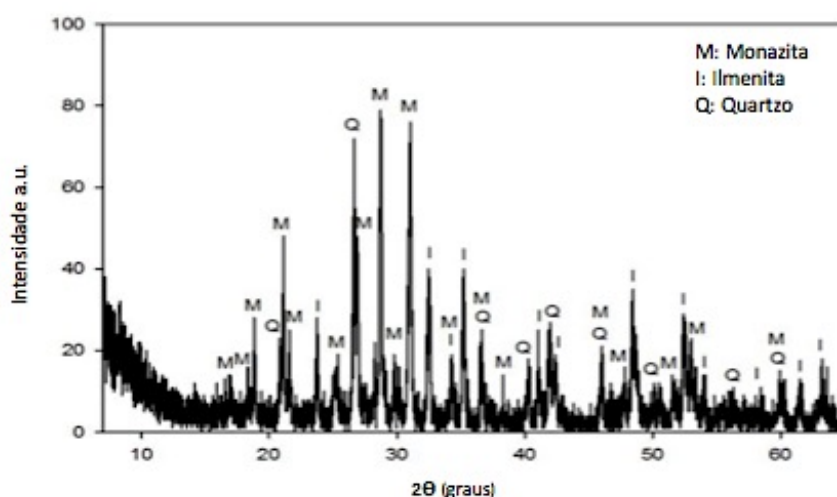


Figura 21 - Exemplo de Difratoograma para amostras de material contendo monazita



Fonte: Gonçalves (2019)

Gonçalves (2019) afirmou que em depósitos de tipo placer avaliados em dois estados brasileiros, Piauí e Bahia, as amostras originárias dos dois sítios mostraram os mesmos principais minerais de interesse, os quais também foram identificados por Kim (2019) em seus testes. São eles, monazita, ilmenita e quartzo, sendo a ilmenita mais uma vez o mineral substancial.

Ocorrências geológicas do tipo de areias de praia apresentam cerca de 98% de minerais caracterizados como contaminantes ou ganga, que são reconduzidos após serem selecionados, as dunas de extração, como enchimento. Devido a isso, ocorre a tendência desses minerais se-

rem beneficiados com uma pré-concentração, utilizando unidade moveis de concentração dentro da própria mina, aproveitando o mesmo espaço da frente de lavra. Por conseguinte, todo o rejeito é devolvido para a cava de extração, e assim, reabilitando o meio.

5.2.2 Resultados da análise por fluorescência de Raios X (FRx)

Os resultados do ensaio de fluorescência de Raios X (FRx) da amostra apontaram uma concentração de SiO_2 de 91,53% (Tabela 9), e ilustrado de forma explicada na Figura 22, considerada elevada, porém esperada, em materiais originados em jazidas de formações de areias de praia (depósitos de placer). Entretanto, o teor do dióxido de sílica (SiO_2) foi considerado um valor alto para ser um contaminante industrial. Conforme observado, o dióxido de alumínio também se mostra com uma taxa de concentração ligeiramente elevada, em termos de dióxido de alumínio, bem como para um contaminante industrial, aflorando como alumina Al_2O_3 (9,33 %).

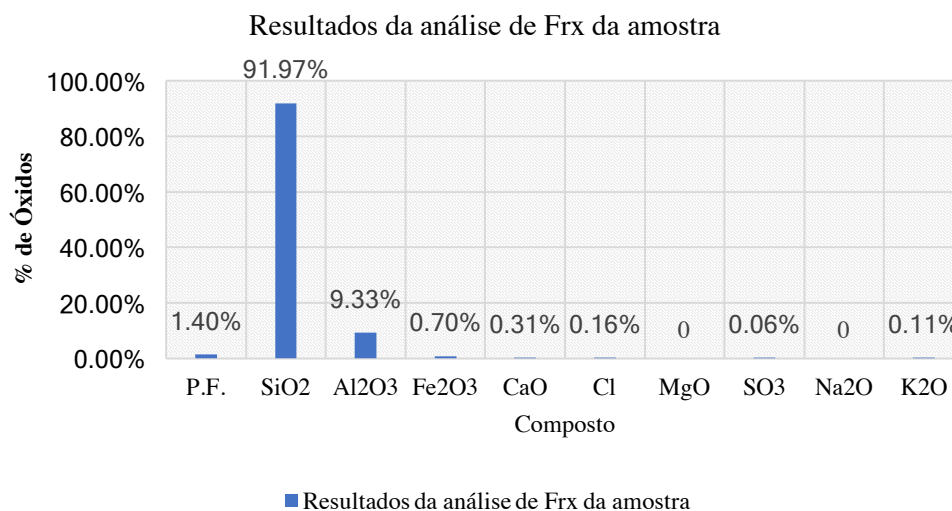
Além disso, o material examinado apresenta teores de ferro, demonstrando ser um material favorável ou propício ao eletromagnetismo, propriedade física compatível ao material ferromagnético do minério de titânio, que registra uma concentração 0,07% de Fe_2O_3 . Nos padrões analíticos de leitura FRx, as concentrações desde óxido são expressas pela caracterização de Fe_2O_3 em 58,67%, enquanto que os teores de óxido de cálcio CaO foi de 0,31%, óxido de enxofre SO_3 de 0,06% e óxido de potássio K_2O de 0,11%. O aparecimento do óxido de potássio pode ser explicado pelo fato de que minérios de titânio também concentram minerais de K (potássio) que são de extrema importância para as atividades agrícolas, agindo como reguladores do solo, existem diversos estudos que evidenciam a presença de ETR nas matérias-primas utilizadas na fabricação de fertilizantes.

Tabela 9 - FRx da amostra com fração de tamanho de partícula de ~200 malhas

Composto	%	Composto	%
P.F.	1,40	Cl	0,16
SiO_2	91,97	MgO	-
Al_2O_3	9,33	SO_3	0,06
Fe_2O_3	0,70	Na_2O	-
CaO	0,31	K_2O	0,11

P.F.= Perda ao fogo.

Figura 22 - Resultados da análise de FRx da amostra



Analogamente aos estudos realizados por Maia (2018) são maioria como os principais óxidos presentes nas amostras SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃, caracterizando depósitos do tipo de areais de praia.

Os óxidos qualificados e quantificados como de potássio K₂O (0,11%), e naturalmente óxidos de manganês em amostras desse tipo de depósito mineral, são compostos identificadores de minerais aluminossilicatos e cálcicos, em adição dos elementos ferromagnesianos, que são substâncias indispensáveis na gênese das rochas ultramáficas. Embora o tipo de depósito estudado seja diferente, os óxidos dessas espécies foram identificados, o que comprava que são ligados as espécies do minério e não ao depósito de origem. De acordo com Gray et al. (2005) e Wang et al (2009) a ocorrência significativa registrada de Al₂O₃ e SiO₂ nos resultados de fluorescência indicou também que existe variação da composição mineralógica estrutural da ilmenita. O enriquecimento de alumina e sílica promove a inserção de substâncias contaminantes (impurezas) na estrutura de pós-deposição (RAMAKOKOVHU, 2020). As impurezas menores incluíram cálcio (0,31 % de CaO), ferro (0,70% de Fe₂O₃), potássio (0,11% de K₂O) e enxofre (0,06% de SO₃). Segundo Rahman (2021) os compostos de cálcio e potássio provavelmente, ainda, podem estar associados a argilas e/ou feldspatos inconsolidados, a medida que o ferro é possivelmente associado a ilmenita e/ou rutilo. Entretanto, como os teores de K₂O foram relativamente baixos, pode indicar indícios de fragmentos de feldspato na amostra, e não argilominerais. Contudo, Ramakokovhu (2020) afirmou que as taxas de Fe₂O₃ e CaO podem ao mesmo tempo incluir associações de minerais pesados e aluminossilicato de ferro e cálcio, como epidóto e anfibólio.

A partir da distribuição granulométrica da magnetita em depósitos inconsolidados ou de placer realizada por Rahman et. al. (2021) permitiu-se supor que a magnetita forma complexos intercrescimentos, de maneira geral, com minerais silicatos de ganga e aluminossilicatos, consequentemente a presença desses minerais sedimentos é possivelmente responsável pelos altos índices de SiO_2 e a contaminação por alumínio (9,33% de Al_2O_3) também encontrado na amostra.

Diante disso, se confirma que para os depósitos de placers, o minério é composto basicamente por ilmenita e entre outros minerais pesados e tem o quartzo como o elemento básico do rejeito. Logo, os depósitos de areias de praia apresentam características que contribuem para a prática da concentração densitária, desde que o tamanho dos grãos dos minerais de titânio esteja nos índices de distribuição entre 4,5-1,5 e até 0,074 mm (CETEM, 2005).

Um fato curioso observado neste trabalho, foi a presença de enxofre na amostra, que representa um dos elementos constituintes da composição química do rutilo sintético encontrado em depósitos geológicos na Oeste da Austrália (CETEM, 2008). Esse processo requer que a ilmenita seja processada na forma de rutilo (rutilo sintético), e é interessante mostrar que para a produção de uma tonelada desse óxido natural de ferro e titânio são requeridas 1,06 toneladas de rutilo sintético. O processo é utilizado exclusivamente na Austrália. O cloro reage com o rutilo sintético para a formação do tetracloreto de titânio, que por um processo de oxidação é purificado com a eliminação do ferro que se incorpora ao cloreto de ferro juntamente com as outras impurezas, que constitui o resíduo do processo.

5.2.3 – Resultados da análise realizada por microscopia eletrônica de varredura.

Foi realizada a caracterização adicional por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), executada por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM-6510 JEOL com EDS – Microanalisador de Energia Dispersiva de Raios X, equipamento instalado no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas, do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande, visando determinar as morfologias e dimensões dos grãos do minério de titânio, e assim, fazer a caracterização microestrutural da amostra. A caracterização realizada por microscopia eletrônica de varredura resultou nas micrografias - MEV- com complementação da análise de EDS criada a partir do sinal dos elétrons retroespalhados.

É ilustrado na Figura 23, a fotomicrografia (50x (a) e 100x - (b) e (c)) que realça grãos mesclados, apresentando estrutura morfológica arredondada a sub angulosa, sobretudo dos minerais de quartzo, magnetita e ilmenita. Os espectros 1, 2, 3 e 4 da EDS, Figura 25, indicam a presença dos elementos Si, Fe, Al e Ti, compondo esses minerais. O que faz corroborar as análises de DRx. O círculo na Figura 24, representa a área que foi ampliada nas duas próximas micrografias subsequentes, na Figura 24b e 24c.

Figura 23 - Micrografia (MEV 50x e 100x) mostrando a morfologia dos grãos.

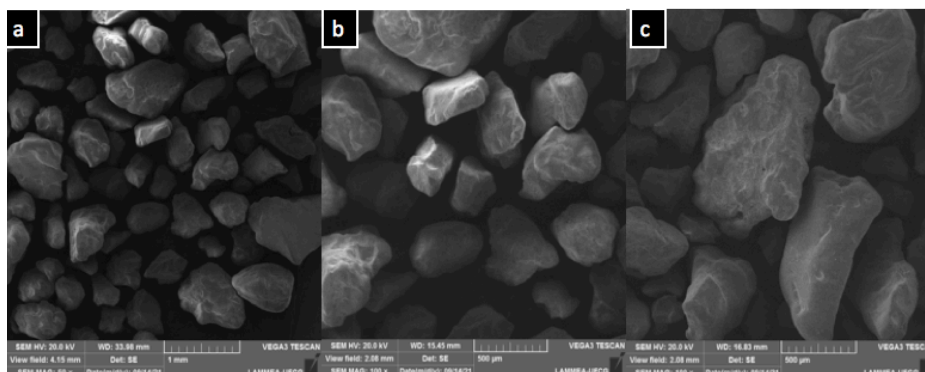


Figura 24 - Micrografia (MEV 50x e 100x) exibindo a morfologia da superfície, especificando a área amplificada.

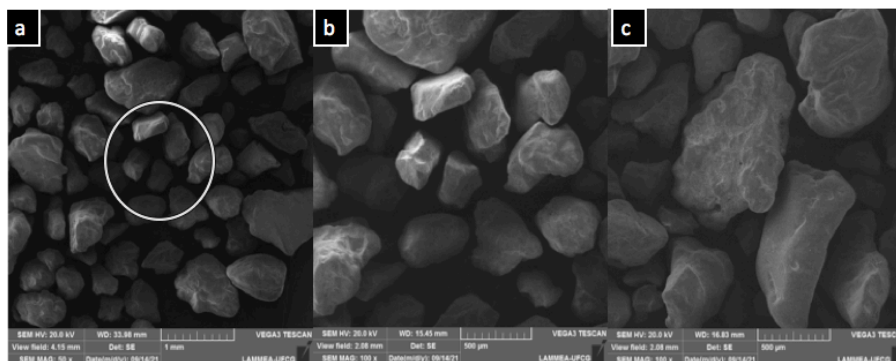
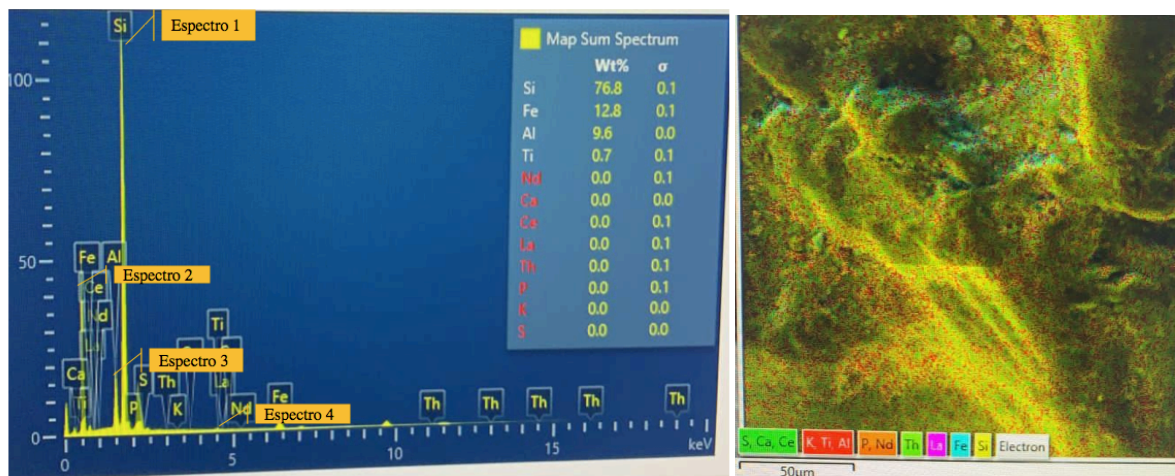


Figura 25 - Análise complementar de EDS da superfície dos grãos do rejeito



Já na Figura 26, a fotomicrografia (campo 300x e 500x de aumento) apresenta grãos com característica de minerais silicáticos, confirmados nos registros da EDS: elementos químicos compostos de sílica (quartzo), constituição dos silicatos de silício (dióxido de silício), no espectro 1 (maior pico, Figura 25); silicatos de ferro e alumínio no espectro 2 (Figura 25); óxido de titânio no espectro 3 (Figura 25).

Além do mais, a fotomicrografia (1000x) MEV/EDS, na Figura 28, apresenta grãos com dimensões entre 100 a 200 micrômetros, com superfície porosa. Os espectros obtidos na varredura por EDS indicam a exposição do mineral quartzo (rejeito e contaminante do beneficiamento da ilmenita), a ilmenita e a magnetita. Ilmenita: compostos Si, Ti, Fe, Al. Em geral, os grãos de ilmenita são identificados tendo como base sua coloração escura (preta) ferro-magnética ou de coloração acinzentada, parecida ao aço com cristais de forma complexa tubular equidimensional (UDAYAKUMAR et al., 2020).

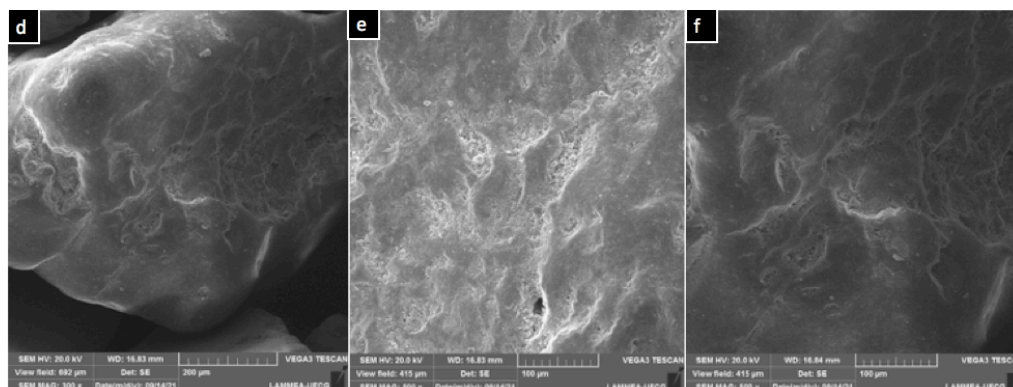
As demais fases minerais identificadas, podem conter ETR incorporados à estrutura do mineral, Ca Ce, La, Nd (elementos que compõem fosfatados de terras raras), por se tratar de matéria-prima analisada a partir do rejeito do mineral-alvo concentrado, ilmenita com associação de monazita, porém essas fases minerais são identificadas em proporções moderadamente reduzidas. A análise de EDS confirmou a presença, mesmo que suavemente, de Ce, La, Nd, Pr e Y (óxidos de terra raras: OTR. O dióxido de tório por sua vez, ThO_2 , representou 0,1% de teor da composição total, representado pelo elemento de Th nos ensaios de EDS. De acordo com Braga (2014) na composição estrutural da ilmenita-monazita, é possível encontrar concentrações de Th, mediante tratamento dos minerais em questão, que chegam a 0,1%, comprovando

o estudo realizado nesse trabalho (BRAGA, 2014; *INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION*, 2015; LIMA, 2012; TOLEDO e PEREIRA, 2003). Em geral, o elemento Th é capaz de se exibir como fosfatos anidros ou óxidos em monazita com taxas variáveis entre (4-12 %teor), a depender da origem geológica e mineralógica do minério (HABASHI, 2013).

Por outro lado, em estudos realizados, a partir de ensaios MEV-EDS, nas areias negras no Egito, localizadas ao norte do Sinai, relacionados a composição química-mineralógica da monazita, revelou dois tipos distintos do mineral, sendo o mineral monazita (Ce) e o mineral monazita rica em Th. Enquanto a monazita (Ce) se mostrou ser mais rica em ETR e P, monazita com abundância do elemento Th - foi reconhecida com os elementos Th, Ca, Si, Y, U e Fe no último estudo. Enquanto este último estudo indicava que a monazita - (Ce) era mais enriquecida em ETR e P, monazita rica em Th - foi mais enriquecida em Th, Ca, Si, Y, U, e Fe (DAWOOD e EL-NABY, 2007). Ademais, sinais de Ca, K, Al, Al, Fe, Ti e Mn também foram ratificados pelo mapeamento elementar MEV-EDS.

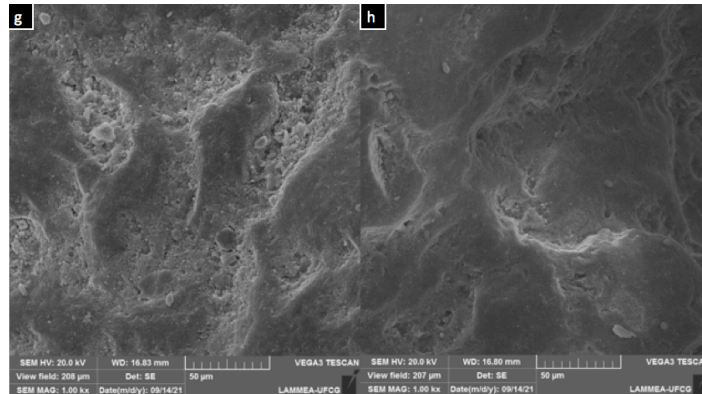
Os óxidos de cálcio, CaCO_2 e óxidos de potássio K_2O são componentes indicadores de minerais cálcicos e aluminosilicatos, além dos compostos ferromagnesianos, essenciais na formação das rochas ultramáficas, elementos os quais também foram identificados no EDS.

Figura 26 - Micrografia (MEV 300x (d) e 500x (e) (f)) mostrando a morfologia da superfície densa dos grãos.



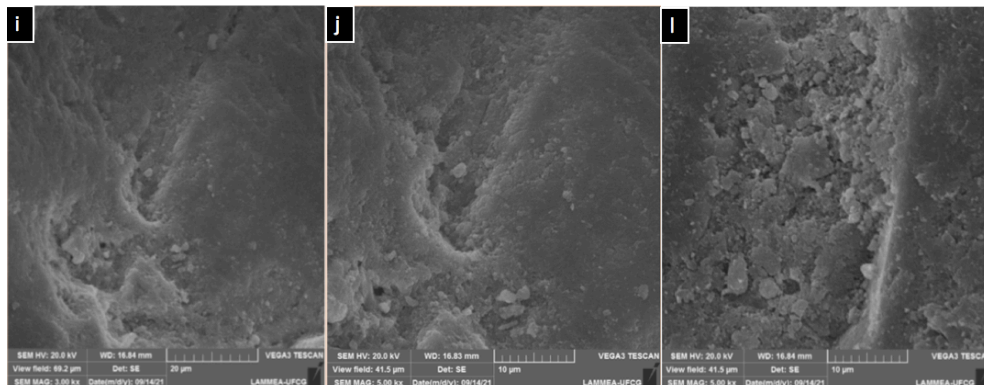
Sendo assim, pode-se observar, na fotomicrografia com aumento de 1000x (g e h), apresentada na Figura 27, partículas de morfologia com superfícies que apresentam aspecto poroso com a indicação de constituírem-se por minerais sulfatados e fosfatados.

Figura 27 - Micrografia (MEV 1000x) mostrando a morfologia com aspecto poroso das partículas



Na Figura 28 é mostrada a micrografia MEV feita com um aumento de 3000x (i) e 5000x (j e l) da amostra, as partículas presentes exibem uma forma densa, com tamanhos quase equivalentes com a presença de poros em sua superfície.

Figura 28 - Micrografia (MEV 3000x e 5000x) mostrando a morfologia da superfície densa dos grãos



6 CONCLUSÃO

Na maioria dos depósitos, os elementos de terras raras só podem ser extraídos como subprodutos de outros processos minerais já existentes, ou seja, são aproveitados como um produto adicional num processo de tratamento de um mineral-alvo, como por exemplo no tratamento de minerais-alvo ilmenita e ou nióbio, o que descreve uma vantagem. Porém, devido á restrições tecnológicas no mercado de recuperação desses minerais, ainda são pouco concentrados no Brasil e em outras partes do mundo.

As caracterizações químicas e mineralógicas em determinados pontos e ou escopos do processamento mineral são necessárias e relevantes para o mapeamento e otimização do processo de coleta de amostras, para melhor entender esses minerais estratégicos e traçar rotas de concentração desses minerais. A amostra analisada, quimicamente e mineralogicamente, foi retirada da fase de pré-concentração do beneficiamento do minério de titânio e nela já pôde-se observar conteúdos em frações/traços de elementos TR e isso indica que é possível obter maiores concentrações em teor, caso a amostra, seja colhida num nível mais elevado na fase final do processo, como foi observado no fluxograma montando para o estudo da mina Guajú no estado paraibano. Esse estudo tem potencial a se assemelhar em outras minas que tenham aproveitamento de minerais que se associem a minerais TR.

Além disso, a admissível concentração de metais radioativos como urânio e tório associados aos ETR desenvolveu o interesse dos mineralogistas e químicos mundialmente, com a relevância em estudos geológicos cumprindo as aceleradas demandas globais para esses metais nas próximas décadas. As similaridades na composição e estrutura cristalina do U e Th com minerais de terras raras indicam a razão pela qual ocorrem como substitutos na distribuição eletrônica (química) do mineral monazita, assim, é difícil a dissociação estrutural desses metais do mineral monazita, surgindo cuidados e questões no gerenciamento de resíduos no processamento desses metais em elementos terras raras.

Diante disso, a contribuição desse estudo para identificar como se encontra as concentrações dos contaminantes existentes no processo de tratamento, e como isso pode servir de ponto de partida para um estudo ambiental mais sério e com tomadas de decisões visando a diminuição do impacto ambiental e contribuindo também para o desenvolvimento técnico é imprescindível.

Nas plantas de produção de titânio, a monazita e o quartzo, são conhecidos por reproduzirem o fluxo de rejeitos. Logo, foi possível observar uma chance de investigar ETR aos fluxos dos produtos de rejeitos como um subproduto da atividade de produção de titânio já existente, bem como um meio de elevar ao máximo o passivo dos ETR como um recurso adicional.

Com relação aos principais óxidos constituintes das amostras, os teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 são predominantes e ocorrem em proporções variadas nas mesmas, sem mostrar uma composição muito definida em função do depósito estudado.

Considerando a alimentação da usina estudada e de qual etapa do processamento mineral a matéria-prima para estudo foi coletada, pode-se afirmar que aproximadamente 25 mil toneladas de ETR estão sendo disseminadas nos produtos, subprodutos e rejeitos anualmente, a considerar do tipo de depósito geológico e mineral fonte de elementos TR processado/concentrado. Portanto, a análise mineralógica da amostra de rejeitos da primeira fase de concentração – produção da ilmenita na mina Guaju, mostrou a monazita como o proeminente mineral para o aproveitamento de minerais estratégicos como os elementos terras raras.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 1994;
- ALCÍDIO, A. **Química e tecnologia das terras raras. Serie: Tecnologia Mineral** n.66. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. p. 212. 1994;
- ALVIN, M.A. et al. The future of rare earth elements may lie with coal. *American Coal* 2, 28-32, 2017;
- AMATO, A. et al. Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 106, p. 41-53, 2019.
- ANTONIASSE, J. L. **Caracterização tecnológica de recursos minerais de Terras Raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos do Brasil**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2017;
- BACK, M.E. **Fleicher's Glossary of Mineral Species**. 11. ed. Tucson, EUA: The Mineralogical Record Inc, 2014.
- BALARAM, V. Current advances in the miniaturization of analytical instruments - applications in cosmochemistry, geochemistry, exploration and environmental sciences. *Spectroscopy* 31 (10), 40-44, 2016.
- BALARAM, V. Field-portable analytical instruments in mineral exploration: past, present and future. *Journal of Applied Geochemistry*, 382-399, 2017.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.
- BALTAR, C.A.M. et al. Titânio: minerais de titânio. CETEM/MCTI, 2008;
- BALTAR, C.A.M.; CUNHA, A. S. F. Aproveitamento de finos de ilmenita por flotação com sucinato. *In: XIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, Florianópolis, p. 51-58, 2004.
- BAO, Z. e ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, v. 33, n. 3-4, p. 519-535, 2008.
- BARMETTLER, F., BRANDL, H., CASTELBERG, C. e FABBRI, C. Microbial mobilization of rare earth elements (REE) from mineral solids: a mini review. **AIMS Microbiology**, v. 3, n. 2, p. 190-204, 2016.
- BESSA, F. P., **Estudo de Viabilidade Técnica e Económica de um Parque Eólico na Serra de Montedeiras**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Energias. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, Portugal, 128 p., 2016.
- BHUSHAN, S.K., SOMANI, O.P. Rare earth elements and yttrium potentials of Neoproterozoic peralkaline Siwanagranite of Malani igneous suite, Barmer district, Rajasthan. **Journal of the Geological Society of India**, 2018.
- BINNEMANS, K. et al. Towards zero-waste valorisation of rare earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 99, 17-38, 2015.

- BINNEMANS, Koen et al. **Recycling of rare earths: a critical review**. Journal of Cleaner Production, [s.l.], v. 51, p.1-22, 2013.
- BORRA, C. R. et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). Minerals Engineering, 76, 20–27. **British Geological q'Survey Report**. 2011. 45 p., 2015.
- BRAGA P. F. A. et al. AREIA QUARTZOSA PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS: CARACTERIZAÇÃO. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG, 4 a 8 de novembro, 2019.
- BRAGA, G. B. et al. A química das terras raras e suas potencialidades. 30 f. Graduação - Curso de Química, Universidade Federal de São João Del-rei, São João Del-rei, 2014.
- BRAGA, G. B. et al. CARACTERIZAÇÃO DO MINERAL MONAZITA/ALANITA PROVENIENTE DO ESTADO DO GOIÁS. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza/CE, 25 a 29 setembro, 2016.
- BROOM-FENDLEY, S. et al. REE minerals at the Songwe Hill carbonatite, Malawi: HREE-enrichment in late-stage apatite. Ore Geology Reviews, 81(Part 1), 23–41, 2017.
- BULATOVIC, S. M. **Flotation of REO Minerals. 1st. ed. Peterborough, Ontario, Canada: Elsevier Science & Technology Books**, 2010. Disponível em:<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044453082000024X>> Acesso em: 10 de janeiro de 2021.
- CASTOR, S. B., e HEDRICK, J. B. Rare earth elements. Industrial minerals and rocks, 769-792, 2006.
- CHARALAMPIDES, G. e VATALIS, K. I. Global production estimation of rare earth elements and their environmental impacts on soils. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, 3(08), 66, 2015.
- CHARALAMPIDES, G. et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, p. 126-135, 2015.
- CHEN, J. et al. China's rare earth dominance: The myths and the truths from an industrial ecology perspective. Resour. Conserv. Recycl. 877 132, 139–140, 2018.
- CHINA WATER RISK (CWR). Rare Earths: Shades of Grey - Can China Continue To Fuel Our Global Clean & Smart Future. 2016. Disponível em:< <http://chinawaterrisk.org/notices/cwr-rare-earths-shades-of-grey/>> Acesso em dezembro 2020.
- CHRISTIE, T., BRATHWAITE, B., TULLOCH, A. Mineral commodities report 17 – rare earths and related elements. New Zealand Institute of Geological and Nuclear Sciences Limited, 13 pp, 1998.
- CODEMIG - Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais. Viabilização de um Laboratório-Fábrica de Ímãs de Terras Raras no Brasil. Relatório **Técnico Preliminar do Modelamento para Viabilização do Laboratório-Fábrica de Ligas e Ímãs**, 2016.
- COELHO, G.M., SANTOS, D.M. dos, SANTOS, M.M., FILHO, L.F. **Caminhos para o desenvolvimento em prospecção tecnológica: technology roadmapping - um olhar sobre formatos e processos**. Parcerias Estratégias, Brasília, n. 21, p. 199-234, 2005.
- CONNELLY, N. G. et al., **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations**, 2005. Royal Society of Chemistry: Norfolk (UK), 377 p., 2005.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. (eds.). Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. Royal Society of Chemistry: Norfolk (UK), 377 p, 2005.

COSTA, A. F. Estudo da separação dos elementos terras raras samário e európio utilizando extração líquido-líquido, 2020.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley and Sons, 2006. 117p, 2006.

DANA, H. **Manual de Mineralogia**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1976.

DANA, J. D. Manual de Mineralogia–Rio de Janeiro. **LTC–Livros Técnicos e Científicos**, 1969.

DAVRIS, P. et al. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 164, 125–135, 2016.

DAWOOD Y. e EL-NABY HA. Mineral chemistry of monazite from the black sand deposits, northern Sinai, Egypt: a provenance perspective. *Mineral Mag* 71(4):389–406, 2007.

DEER, W.A. et al. An Introduction to the rock-forming minerals. Longman Scientific and Technical, pp: 528, 1996.

DEER, W. A. et al. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. 1981.

DNPM – Sumário Mineral, Edição 2014. Ministério de Minas e Energia - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - Departamento Nacional De Produção Mineral. Março, 2015.

DNPM – Sumário Mineral. Ministério de Minas e Energia - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - Departamento Nacional De Produção Mineral, 2016.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro. Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?DSecao=68&IDPagina=294>> Acesso em: abril de 2021.

DNPM. **Sumário Mineral**, 2014. Ed. Brasília, v. 1, 41 p. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014> Acesso: 31 abril 2021;

DOSTAL, J. Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources* 6 (34), 1- 2, 2017.

DUSHYANTHA, N. et al. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, v. 122, p. 103521, 2020.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J-G. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1165-1176, 2011.

ELISEEVA, T.V. et al., 2011. Concentration of basic amino acids by electrodialysis. *Pet. Chem.* **51**, 626–633, 2011.

ERIC, N. China's rare earth producers say they are ready to weaponise their supply stranglehold, pass any tariff as cost to US customers. *South China Morning Post*. 2019. Disponível em:

<<https://www.scmp.com/business/commodities/article/3021947/chinas-rare-earth-producers-say-they-are-ready-weaponise-their>> Acesso em maio 2021.

F.A.F. Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. CETEM, p. 187-197.

FAN, H.-R., et al. The giant Bayan Obo REE Nb-Fe deposit, China: controversy and ore genesis. *Geosci. Front.* 7, 335–344, 2016.

FARIA F. **Terras raras: Estratégia para o futuro.** Em discussão. Revista de audiências públicas do Senado Federal. Ano 4 – No 17 – Brasília, 35p, 2013.

FERNANDEZ, V. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. *Resour. Policy* 53, 26–45, 2017.

FILHO PAULO, C. S. et al. Terras Raras: Tabela Periódica, Descobrimento, Exploração no Brasil e Aplicações, *Revista Química Nova – INSS* 1678-7064, 2020.

FRANUS, W. et al. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 9464-9474, 2015.

FRANZOI, I. S. **Os elementos terras raras na indústria de fertilizantes fosfatados do complexo carbonatítico Catalão I – GO; potencialidades de recuperação.** Dissertação de Mestrado – UFG, Catalão, 2019.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção de óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes. In: VIII Jornada do PCI- CETEM, 2019, Rio de Janeiro. **Anais VIII Jornada do PCI - CETEM**, 2019.

GARNAR, T. e STANAWAY, K. J. Titanium minerals. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), **Society of Mining, Metallurgy, and Exploration**, Inc. Littleton, Colorado, p. 1071-108, 1987.

GARNAR, T. E.; STANAWAY, K. J. Titanium minerals. *Industrial Minerals and Rocks*. 6. ed. Littleton, Colorado: **Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc**, p. 1071- 1089, 1994.

GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D. de P.; EGLER, S. G. Biossorção de elementos de terras-raras. 2016.

GIESE, E. C. **Tendências europeias para o uso dos recursos de terras-raras.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017.

GIESE, E. C., BARBOSA-DEKKE, A. M. e DEKKER, R. F. H. **Biosorption of lanthanum and samarium by viable and autoclaved mycelium of Botryosphaeria rhodina MAMB-05. Biotechnology Progress**, p. e2783, 2019.

GIL, A. C., Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

GOMES, R. DE C. et al. The Influence of Lactic Acid Concentration on the Separation of Light Rare Earth Elements by Continuous Liquid–Liquid Extraction with 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 49, n. 1, p. 460–465, 2018.

GONÇALVES, C. C.; BRAGA, P. F., Heavy Mineral Sands in Brazil: Deposits, Characteristics, and Extraction Potential of Selected Areas, **Minerals**, 9, p. 176, 2019.

GONZAGA, L. A. Síntese e caracterização de pigmentos nanoestruturados à base de CeO₂ e dopados com terras raras. 2017.

GOODENOUGH, K. M. et al. Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*, 72(Part 1), 838–856, 2016.

GOODENOUGH, K. M.; WALL, F. e MERRIMAN, D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 201-216, 2018.

GRAY, I. et al. Comportamento de elementos de impureza durante o intemperismo de Ilmenite. *Mineiro. Mag*, 69, 437–446, 2005.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. *International materials reviews*, v. 37, n. 1, p. 197-248, 1992.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. CRC Press: Boca Raton, Florida. 2005, 480 p, 2005.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, Dec. 2004, Sections 3.3 and 3.4. 2016.

GUPTA, C.K., (eds). **Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Special Issue: Solvent Extraction in Production and processing of Nonferrous Metals – Part II**. Volume 21. Number 1-5. pp. 277-307, 1996;

HABASHI F. Extractive metallurgy of rare earths. *Can Metall Q* 52(3):224–233, 2013.

HAMILTON, N.T.M. Controls on the global distribution of coastal titanium-zirconium placers: *International Geology Review*, v. 37, p. 755–779, 1995.

HAQUE, N. et al. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. **Resources**, v. 3, n. 4, p. 614-635, 2014.

HAXEL, G. B. HEDRICK, J. B. ORRIS, G. J. **Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology**. U.S. Geological Survey, 5 p, 2005.

HAYES, S. M.; MCCULLOUGH, E. A. Critical minerals: A review of elemental trends in comprehensive criticality studies. **Resources Policy**, v. 59, p. 192-199, 2018.

HEIDER, M. **A evolução das Terras Raras no Brasil**. 2018. Disponível em: <<https://in-themine.com.br/site/a-evolucao-das-terras-raras-no-brasil/>> Acesso em abril 2021.

HERRINGTON, R. et al. Genesis of the Giant Serra Verde Ion Adsorption REE Deposit, Brazil. Viena, EGU General Assembly, Geophysical Research Abstracts, v. 21, 2019.

HOWER, J.C. et al. Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts. *Minerals* 6 (32), 1-9, 2016.

HUMPHRIES, M. Rare earth elements: the global supply chain. Diane Publishing, 2010.

HURST, C. China's rare earth elements industry: What can the west learn? Institute for the Analysis of Global Security Washington DC, 2010.

ILANKOON, I.M.S.K. et al. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities. *Miner. Eng.* 125, 206–222 industry. *Procedia Environmental Sciences*, 20(1), 280-287, 2018.

INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION. The New IMA List of Minerals – A Work in Progress. 2015.

IUPAC, 2016. Disponível em: < http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table-28Nov16.jpg > Acesso em agosto 2019.

IUPAC, 2017. Disponível em: <http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table-28Nov16.jpg> Acesso em abril 2021.

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. **Recommendations 2005**. Connelly NG *et al.*, editors. 2005.

JAMASMIE, C. China gets tougher on illegal mining, exporting of rare earths, 2016. Disponível em:< <https://www.mining.com/china-gets-tougher-on-illegal-mining-exporting-of-rare-earth/> > Acesso em maio 2021.

JONES, A. P.; WALL, F.; WILLIAMS, C. T. **Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits**. Springer Science & Business Media, 1995.

JOWITT, S. M. et al. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1-7, 2018.

KANAZAWA, Y. and KAMITANI, M. Rare Earth Minerals and Resources in the World. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343, 2006.

KASHURIN, R. R. et al. Prospective recovery of rare earth elements from waste. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, p. 052070, 2020.

KATO, Y. et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience* 4, 535- 539, 2011.

KIM E.; KIM. O. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd- (PO₄)-(SO₄)-H₂O at 25°C, *Hydrometallurgy*, 113-114; 67-78, 2012.

KIM, E. e OSSEO-ASARE, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO₄)-(SO₄)-H₂O at 25 C. **Hydrometallurgy**, v. 113, p. 67-78, 2012.

KIM, K.; JEONG, S. Separation of monazite from placer deposit by magnetic separation. **Minerals**, v. 9, n. 3, p. 149, 2019.

KOLTUN, P.; THARUMARAJAH, A. Life cycle impact of rare earth elements. **International Scholarly Research Notices**, v. 2014, 2014.

KRISHNAMURTHY, N e GUPTA, C. K. Extractive metallurgy of rare earths. 2015.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C.K. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. CRC: New York, 2016.

KUMARI, A. et al. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. **Minerals Engineering**, v. 79, p. 102-115, 2015.

KUNHIKRISHNAN, A., RAHMAN, M. A., LAMB, D., BOLAN, N. S., SAGGA, S., SURAPANEN, A., e CHEN, C. Rare earth elements (REE) for the removal and recovery of phosphorus: A review. **Chemosphere**, v. 286, p. 131661, 2022.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas. **Série Estudos e Documentos**, **21**, CETEM, p. 189, 1994. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. de V. L.; MELAMED, R. O fósforo na agroindústria brasileira. In: LOUREIRO, F. E. L.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, E. J. (Ed). **Fertilizantes agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro CETEM, Cap. 8, p. 257-304, 2009.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI. 216 p, 2013.

LEVKOWITZ, L.; BEAUCHAMP-MUSTAFAGA, N. **China's rare earths industry and its role in the international market**. US-China Economic and Security Review Commission, 2010.

LI, X. Y. et al. Scenarios of rare earth elements demand driven by automotive electrification in China: 2018–2030. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, p. 322-331, 2019.

LIMA, P. C. R. TERRAS-RARAS: ELEMENTOS ESTRATÉGICOS PARA O BRASIL. Brasília: Consultoria Legislativa, 2012.

LIMA, T. M., et al, Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Brasília: DNPM, Brasil. 141 p.: il., 2014.

LIU, H. et al. Climatic and human impacts on quasi-periodic and abrupt changes of sedimentation rate at multiple time scales in Lake Taihu, China. *J. Hydrol.* 543, 739–748, 2016.

LIU, C. et al. Element case studies: rare earth elements. In: **Agromining: farming for metals**. Springer, Cham, p. 471-483, 2021.

LONG, K.R. et al. The principal rare earth elements deposits of the United States – A summary of domestic deposits and a global perspective: **U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report**, 5220. 96 p, 2010.

LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C. **Terras raras no Brasil: reservas e características químico-mineralógicas de suas ocorrências e depósitos**. In: O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. p. 69-144, 2013. Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/1505/reglobalizacao_das_TR.pdf?sequence=1 > Acesso em abril 2021.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W.; **Rare Earths Science, Technology, Production and Use**, 1a edição, Elsevier, Amsterdam, 2015.

MAIA, M. A. O. **CARACTERIZAÇÃO DA ILMENITA COMO FONTE DE OBTENÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**, Dissertação de mestrado – UFRN, Natal, 2018.

MANCHERI, N.A. et al. Resources, Conservation & Recycling Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience. *Resour. Conserv. Recycl.* 142, 101–112, 2019.

MANCHERI, N.A. World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resources Policy*, 46, pp.262-271, 2015.

MARAGON, M. Notas de aula: Geologia. Universidade Federal de Juiz de Fora. 2009. Disponível em: < <http://www.ufjf.br/nugeo/pagina-do-aluno/notas-de-aula/elementos-de-geologia/notas-de-aula-prof-marcio-marangon/> > Acesso em março 2021.

MARCONI, M. A; LAKATOS E. V. **Metodologia do trabalho científico**. São Paulo: Editora Atlas, 4ª ed. p. 181, 182, 185, 1992.

MARIANO, A. N. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In: K. Bell (Ed.); **Carbonatites: genesis and evolution**. p.149–173, 1989. London: UNWIN HYMAN, 1989.

MARIANO, A. N.; MARIANO JR, A. Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, v. 8, n. 5, p. 369-376, 2012.

MARION, C. et al. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation. **Advances in colloid and interface science**, v. 279, p. 102142, 2020.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, p. 111-117, 2005.

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v. 38, n. 1, p. 36-43, 2013.

MCLELLAN, B. C. et al. Sustainability of the Rare Earths, 2014.

MCLENNAN, S. M. **Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust**. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2 (4). 2001. Disponível em: <<http://dx>> Acesso em maio 2021.

MCLEOD, C. L. e KREKELER, M. Sources of extraterrestrial rare earth elements: to the moon and beyond. **Resources**, v. 6, n. 3, p. 40, 2017.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 45, n. 5, p. 429-471, 2015.

MINDAT. Mineralogy Database. Disponível em: <<http://www.webmineral.com>> Acesso em maio de 2021.

MINISTRY OF LAND AND RESOURCES OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA (MLR). Cotas de produção por província (em chinês). 2015. Disponível em: <<http://www.mlr.gov.cn/zwgk/zytz/201505/P020150514345370780259.doc>> Acesso em fevereiro 2021.

MIYAWAKI, R.; NAKAI, I. Crystal chemical aspects of rare earth minerals. In: A. P. Jones; F. Wall; C. T. Williams (Eds.); **Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits**. p.21–40, London: Chapman and Hall, 1996.

MONTEIRO, T.; PASSOS, S. O.; TAMEIRÃO, A. C. S. M. Técnicas de recuperação e separação de elementos terras raras empregando resinas de troca iônica. **Revista Engenharia de Interesse Social**, v. 6, n. 8, p. 54-72, 2021.

MORAES, T. F. P. OPERAÇÕES MINEIRAS NA MINA DO GUAJÚ – CRISTAL. Relatório de Estágio Supervisionado - Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia/ UFCG. Campina Grande, PB, 2018.

MORRISON, W.M., TANG, R. Chinas's rare earth industry and export regime: economic and trade implications for the United States. CRS Report for Congress. 2012. Disponível em: <www.fas.org/sgp/crs/row/R42510.pdf> Acesso em março 2021.

NASCIMENTO, L. F.; DE SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A.; **J. Braz. Chem. Soc.**, 26, 1315, 2015.

NEUMANN R., MEDEIROS, E. B. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. **International Journal of Mineral Processing**, Vol. 144, 2001.

NEUMANN, R. **Caracterização tecnológica dos potenciais minérios de terras- raras de Catalão I, GO**, 204p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências. USP, 1999.

NEUMANN, R.; MEDEIROS, E. B. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. **International Journal of Mineral Processing**, v. 144, p.1–10, 2015.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L. Prediction of monazite liberation from the silicatic rare earth ore of Catalão I. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 12, p.1601–1607, 2001.

NEUMANN, R.; VALARELLI, J. V. Technological characterization of the potencial RE ores from Córrego do Garimpo, Catalão, Central Brazil. **Journal of African Earth Sciences - Carbonatite Workshop**, v. 32, n. 1, A27p., 2001.

NGUYEN, R.T.; IMHOLTE, D.D. China's rare earth supply chain: Illegal production, and response to new cerium demand. **JOM** 68, 1948–1956, 2016.

ORRIS, G. J.; GRAUCH, R. I. **Rare earth element mines, deposits and occurrences**. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2002.

PALAPARTHI, J. et al. Economically viable rare earth element deposits along beach placers of Andhra Pradesh, eastern coast of India. **Arabian Journal of Geosciences** 10, 201, 2017.

PAUL, S., STANWAY, D. China to boost crackdown on illegal rare earth mining. Reuters. 2016. Disponível em: <<https://www.reuters.com/article/rareearths-china/china-to-boost-crackdown-on-illegal1121-rare-earth-mining-idUSL3N15D278>> Acesso em maio 2022.

PAUL, S.; STANWAY, D. China to boost crackdown on illegal rare earth mining. Reuters. 2016.

PAULA JR., S. E. M., JR. Criticidade das terras raras para aplicação em veículos elétricos e na energia eólica no Brasil – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017. XV, 131 p.; Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia de Produção, 2017.

PAVEL, C.C. et al. Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines. **Resources Policy** 52, 349 – 357, 2017.

PAZAND, K. Rare earth element geochemistry of coals from the Mazino coal mine, Tabas Coalfield, Iran. **Arabian Journal of Geosciences** 8 (12), 10859 – 10869, 2015.

PEDRINI, L. T. Redução magnesiotérmica do óxido de titânio (TiO₂) com ativação por plasma de hidrogênio. Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, 2016. Disponível em:<

https://repositorio.ifes.edu.br/bitstream/handle/123456789/138/Redu%C3%A7%C3%A3o_magnesi%C3%A9rmica_%C3%B3xido_tit%C3%A2nio.pdf?sequence=1&isAllowed=y >
Acesso em julho 2021.

PEDRINI, L. T. Redução magnesiotérmica do óxido de titânio (TiO₂) com ativação por plasma de hidrogênio. Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, 2016.

PINTO-WARD, C. Controls on the Enrichment of the Serra Verde Rare Earth deposit, Brazil. Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Earth Science and Engineering, Imperial College London, 2017.

PRAKASH, L.S. et al. Distribution of REE and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology* 31- 313, 127-137, 2012.

RABEET, W. et al. China's supply of critical raw materials: Risks for Europe's solar and wind industries? *Energy Policy*, 101, pp.692 – 699, 2017.

RAHMAN, A.; P. et al. Distribution, Separation and Characterisation of Valuable Heavy Minerals from the Brahmaputra River Basin, Kurigram District, Bangladesh. *Minerals* **2021**, *11*, 786, 2021.

RAMAKOKOVHU, M. M. et al. Mineralogical and Leaching Characteristics of Altered Ilmenite Beach Placer Sands. *Minerals*, v. 10, n. 11, p. 1022, 2020.

RAMOS, S. J. et al. **Rare Earth Elements in the Soil Environment**. Current Pollution Reports, 2016.

RAY, J.S., SHUKLA, P.N. Trace element geochemistry of Amba Dongar carbonatite complex, India: evidence for fractional crystallization and silicatecarbonate melt immiscibility. *Journal of Earth System Science* 113 (4), 519 – 531, 2004.

RIBEIRO FILHO, F. A. et al. Carbocloração Do Pentóxido De Vanádio. *In: XXII ENTMMME I VII MSHMT*, Ouro Preto MG. *Anais*. 1873, p.725 – 732, 2007.

RIBEIRO, C. C. **Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do Complexo Carbonatítico Catalão I, GO**. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, UNB, Brasília. 473 p, 2014.

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

RIBEIRO, G. M., **Remoção de microesferas de poliestireno por filtração em meio granular revestido com nitrato de prata**. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas, 2017.

RIBEIRO, R. F.; MAGALHÃES, S. M.; BARBOSA, F. A.; NASCENTES, C. C.; CAMPOS, I. C.; MORAES, D. C. Evaluation of the potential of microalgae *Microcystis novacekii* in the removal of Pb²⁺ from an aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1, p. 947-953, 2010.

RICE, T. R.; WILLIS, V. M. Uptake, accumulation and loss of radioactive cerium-144 by marine planktonic algae. *Limnology and Oceanography*, v. 4, n. 3, p. 277- 290, 1959.

RITCEY, G. M.; ASHBROO, A.W. **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy**, 2006.

ROCIO, M. A. R. et al. **Terras-raras: situação atual e perspectivas. Mineração**. BNDS Setorial 35, p. 368-420, 2012. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3511.pdf>. Acesso em maio 2021.

RODBARI, R. J. et al. CARACTERIZAÇÃO DA ILMENITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. Revista Colombiana de Materiales, n. 7, p. 82-93, 2015.

RÖHR, C. **Chemie der Metalle.**, 2018. Disponível em:<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_7_1.html>. Acesso em agosto 2021.

ROSENTAL, S. **Terras raras. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Ed.). Rochas e Minerais Industriais**, Rio de Janeiro, p.629-650, 2005.

SABEDOT, S. Caracterização tecnológica e beneficiamento mineral para a produção de concentrado de zircão de alta qualidade, partindo de pré-concentrado e concentrado de zircão de baixa qualidade, produzidos na Mina Guaju – PB. Porto Alegre, 94 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. UFRGS, 2004.

SABEDOT, S.; SAMPAIO, C.H. Caracterização de zircões da Mina Guaju – PB. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 55, n.1., p. 49-53, 2002.

SADEGHI, M. et al. **Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry**. Journal of Geochemical Exploration, 2013.

SAHADEV, R. et al. Geochemistry and nanomineralogy of feed coals and their coal combustion residues from two different coal-based industries in northeast India. Energy Fuels 32, 3697-3708, 2018.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. Separação Magnética e Eletrostática. In: Tratamento de Minérios. 3. ed. CETEM/MCT, 2002, p. 303-335, 2002.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B. D., FRANÇA, S. C. A., e GONZAGA, L. M. Separação magnética e eletrostática. CETEM/MCTIC, 2018.

SAMPAIO, J.A. et al. Minerais pesados Millennium. In: Sampaio JA, Luz AB, Lins, F.F. (Eds). Usinas de Beneficiamento de Minérios no Brasil. 1ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 233-239, 2001.

SANEMATSU K., e WATANABE, Y. Characteristics and genesis of ion adsorption-type rare earth element deposits. In P. Verplanck & M. Hitzman (Eds.), Rare earth and critical elements in ore deposits (Vol. Reviews in Economic Geology 18, pp. 55–79). Littleton, Colorado: Society of Economic Geologists, 2016.

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

SANTOS, G. Estudo da separação dos elementos terras raras samário e európio utilizando extração líquido-líquido. 2020.

SCHNELLRATH J. et al. Minerais pesados INB. In: Sampaio JA, Luz AB; Lins, F.F. (Eds). Usinas de Beneficiamento de Minérios no Brasil. 1ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 189-197, 2001.

SCHNELLRATH, J. et al. Cimento Holdercim. Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil.

SCHNELLRATH, J. et al. Minerais Pesados INB. Usinas de Beneficiamento de Minérios no Brasil; Sampaio, JA, Luz, AB, Lins, FF, Eds. **Center for mineral technology: Rio de Janeiro, Brazil**, p. 189, 2001.

SCHULZ, K. J. et al. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply, 2017.

SERRA, O. A. et al. A. Luz e as Terras Raras. Revista Virtual Química., Niterói, v. 7, p. 242-266, 2015.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A. Luz e as Terras Raras. Revista Virtual Química., Niterói, v. 7, p. 242-266, 2015.

SHEN, J.; DUVNJAK, Z. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. Process Biochemistry, v. 40, n. 11, p. 3446-3454, 2005.

SILVA, G. P. et al. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO CARBONATÍCO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE CATALÃO I - XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2018.

SINGH, H., SADIG, Md, SHARMA, B.B. Exploration for rare earth elements in North East India. Current Science 107 (2), 178 -180, 2014.

SINGH, T.D. et al. Mantle heterogeneity, plume-lithosphere interaction at riftcontrolled ocean-continent transition zone: evidence from trace-PGE geochemistry of Vempalle flows, Cuddapah Basin, India. Geoscience Frontiers 9, 1809 - 1827, 2018.

SOUSA E. F. M. et al. Exploração mineral, estrangeirização, ambiente e trabalho. In: Congresso Brasileiro de Geógrafos, organização. Proceedings do VII Congresso Brasileiro de Geógrafos; 2014; Vitória, Brasil, 2014.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas**. Química Nova, v. 37, n. 4, 2014.

SOUSA, P. C. de A. et al. Terras Raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, p. 1208-1224, 2020.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. Química Nova, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SOUZA, A. C. S. P. Desafios para a extração sustentável de minérios portadores de terras raras, Revista Holos, V. 1, 2019.

SOUZA, E. F. M et al. Exploração Mineral, Estrangeirização, Ambiente e Trabalho. In: VII Congresso Brasileiro de Geógrafos, Agosto, Vitória/ES. **Anais do VII CBG** – ISBN: 978-85-

98539-04-1. 2014. Disponível em: <https://www.cbg2014.agb.ot.br/resources/anais/1/1404141142_arquivo_cbg.pdf> Acesso em abril 2021.

SOWERBUTTS, L., 2017. Disponível em: <<https://www.geologyforinvestors.com/rare-earth-elementdeposits/>> Acesso em maio 2021.

SPERANDIO, E. F., Radioatividade natural e composição das areias da praia de Camburi (Vitória – ES, Brasil). Dissertação (Mestrado em Física, área de física aplicada). Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

SULI, L. M. et al. A review of rare earth mineral processing technology. **Chemical Engineering Research Bulletin**, p. 20-35, 2017.

SURESHGANDHI, M. et al. Measurements of natural gamma radiation in beach sediments of north east coast of Tamilnadu, India by gamma ray spectrometry with multivariate statistical approach. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 1, p. 7-17, 2014.

SWAIN, N.; MISHRA, S. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. **Journal of cleaner production**, v. 220, p. 884-898, 2019.

TAGGART, R.K. et al. Effects of roasting additives and leaching parameters on the extraction of rare earth elements from coal fly ash. *International Journal of Coal Geology* 196, 106 -114, 2018.

TAKAHASHI, T. Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids. *Spectrochimica Acta Part B* 138, 31- 42, 2017.

TAKAYA, Y. et al., The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rareearth elements. *Scientific Report* 8 (5763), 8.

TAKEHARA, L. et al. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE TERRAS RARAS NO BRASIL**: Série Minerais Estratégicos. 2. ed. Brasília: [s.n.], p. v. 1. 2015. Disponível em: <http://ri-geo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/16923/IRM-Terras_raras.pdf?sequence=3>. Acesso em novembro 2019.

TAKEHARA, L.; SHINTAKU, I.; RABELO, D. M.; SILVEIRA, F. V. Avaliação do potencial de terras raras no Brasil. Brasília: CPRM, p. Informe de Recursos Minerais. (Série Minerais estratégicos, n. 2), 2015.

TAR, A. T. et al. Study on processing of rare earth oxide from monazite, mongmit myitsone region. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, v. 27, n. 1, p. 43-51, 2017.

TESTA, F. G. et al. Caracterização mineralógica e alternativa para beneficiamento de litotipos mineralizados em terras raras do complexo alcalino de Catalão. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 14, n. 1, p.46–53, 2017.

TOLEDO, M. C. M et al. Mineral commodities report 17 – rare earths and related elements. New Zealand Institute of Geological and Nuclear Sciences Limited, 13 pp, 1998.

TOLEDO, M. C. M. de; PEREIRA, V. P. Ocorrência e Variabilidade de Composição dos Fosfatos do Grupo da Monazita em Carbonatitos. *Pesquisas em Geociências (UFRGS)*, Porto Alegre, v. 30, n. 1, p.83-98, 2003.

TOLEDO, M. C. M. et al. Mineralogia, morfologia e cristalquímica da monazita de Catalão I (GO, Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 1, p.135–146, 2004.

TSE, P.K. China's rare-earth industry. US Department of the Interior, US Geological Survey Reston, 2011.

TURRER, H. D. G. et al. Comportamento e Efeito do Titânio Durante o Processamento de um Minério de Ferro. Holos, 2014.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems-A review. **Plant and soil**, v. 267, n. 1, p. 191-206, 2004.

U. S. Environmental Protection Agency. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues, 2012. Disponível em: < [www.miningwatch.ca/files/epa_ree_report_dec_2012 .pdf](http://www.miningwatch.ca/files/epa_ree_report_dec_2012.pdf)> Acesso em abril 2021.

U. S. Geological Survey Professional Paper 1802, Reston, VA, pp. 797.

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Rare Earths. P. 134 -135, 2017. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2017-ra-ree.pdf> Acesso em janeiro 2021

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. Rare Earths. P. 134 -135, 2020. Disponível em: [https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2020 -ra-ree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2020-ra-ree.pdf) Acesso abril 2021.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, pp. 132e133, 2018.

UDAYAKUMAR, S. et al. Chemical and mineralogical characterization of malaysian monazite concentrate. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 37, n. 2, p. 415-431, 2020.

UGARTE, J. F. O. et al. Rochas e Minerais Industriais. **CETEM/MCTI**, 2005.

UNITED STATES ENVIRONM. PROTECTION AGENCY. **Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues**, 2012. Disponível em: www.miningwatch.ca/files/epa_ree_report_dec_2012.pdf> Acesso em abril 2021.

VALETON, I. Developments in soil science 1. In: Bauxites. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. ISBN 978-0-444-40888-4, 1972.

VELHO, J.; GOMES, C.; ROMARIZ, C. **Minerais Industriais**. Universidade de Aveiros, 591p, 1998.

VERA, Y. M. Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2015.

VERPLANCK, P. L., e HITZMAN, M. Rare earth and critical elements in ore deposits (Vol. Reviews in Economic Geology 18). Littleton, Colorado: Society of Economic Geologists, 2016.

VIDAL, F. W. H., **Quartzito de Várzea do Seridó - PB: tecnologia de lavra e de beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 89p. Série Tecnologia Mineral, 93, 2015.

VIEIRA, E. V.; LINS, F. A. F. **Concentração do minério saprolítico laterítico de terras raras do Córrego do Garimpo, Catalão-GO**. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, 17, 2. Águas de São Pedro, p. 35-52., 1998.

VIEIRA, E. V.; NEUMANN, R.; LINS, F. A. F., 1998. Concentração do minério saprolítico laterítico de terras raras do Córrego do Garimpo, Catalão-GO. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, 17, 2. Águas de São Pedro, 1998. p. 35-52, 1998.

VIERA, E. V.; LINS, F. F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. **Série Tecnologia Mineral, 73, CETEM**, 53p. Rio de Janeiro: CETEM, 1997.

VIND, J., MALFLIET, A., BLANPAIN, B., et al., 2018. Rare earth element phases in bauxite residue. *Minerals* 8 (77), 32, 2018.

VLASOV, K. A. Rare elements in the earth's crust. In: K. A. Vlasov (Ed.); *Geochemistry of Rare Elements - Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits*. 688p., Jerusalem: State Geological Committee of the USSR, 1996.

VONCKEN, J. H. L. **The Rare Earth Elements**. Netherlands: Springer Briefs in Earth Sciences; 2016.

VONCKEN, J. H. The ore minerals and major ore deposits of the Rare Earths. (Cap 1., pp. 15-52) USA: Springer International Publishing, 2016.

WALTERS, A.; LUSTY, P.; HILL, A. Rare earth elements - Commodity Profile. British Geological Survey, n. November, p. 54, 2011.

WANG, F., Z, J., YANG, X., LI, W. et al. Adsorption properties toward trivalent rare earths by alginate beads doping with silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(9), 3453-3461, 2013.

WANG, Y. et al. Cinética de extração de redução de titânia e ferro de uma ilmenita por misturas de gás H₂ –Ar. *ISIJ Int.* 49 , 164-170, 2009.

WENG, Z. et al. **Assessment of Global Rare Earth Supply & Wind Energy Growth: Opportunities and Challenges**. In: Green and Sustainable Chemistry Conference, Berlin, Germany, 4-17th May, 2017.

WÜBBEKE, J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry. **Resources Policy**, v. 38, n. 3, p. 384-394, 2013.

YANG, X.J. et al. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environ. Dev.* 8, 131-136, 2013.

YANG, Y., W., A. et al. 2017. **REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review**. *J. Sustain. Metall.* 3, 122-149., 2017.

YASUKAWA, K. et al. Rare-earth, major, and trace element geochemistry of deep-sea sediments in the Indian Ocean: implications for the potential distribution of REY-rich mud in the Indian Ocean. *Geochemical Journal* 49 (6), 621-635, 2015.

ZEPF, V. A new approach to the Nexus of supply, demand and use: Exemplified along the use of neodymium in permanent magnets. Berlin, Alemanha: Springer-Verlag, 2013.

ZEPF, V. Rare earth elements: what and where they are. In: *Rare Earth Elements*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 11e39. Springer Theses (Recognizing Outstanding Ph.D. Research), 2013.

ZHANG, L. et al. Bioleaching of rare earth elements from bastnaesite-bearing rock by actinobacteria. *Chemical Geology*, 483, 544-557, 2018.

ZHANG, S.; SHAN, X. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environ. Pollut.* 112, 395–405, 2018.

ZHANG, Z. et al. Progress in the separation processes for Rare Earth resources. (Cap. 4, pp. 287-376) North Holland: Elsevier Inc, 2015.

ZHONG, Y. et al. Rare earth elements and yttrium in ferromanganese deposits from the South China Sea: distribution, composition and resource considerations. *Acta Oceanologica Sinica* 37 (7), 41e54, 2018.

ZHOU, B., LI, Z. e CHEN, C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11), p.203, 2017.