

Série Estudos e Documentos

Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-Raras: Resíduos industriais

Bruno Marques Machado Bardano

Rafael de Carvalho Gomes

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

**Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias
para Terras-Raras: Resíduos industriais**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Celso Pansera

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Emília Maria Silva Ribeiro Curi

Secretária-Executiva

Adalberto Fazzio

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Cosme Antonio de Moraes Regly

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319

ISBN – 978-85-8261-033-6

SED - 86

Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-Raras: Resíduos industriais

Bruno Marques Machado Bardano

Eng. Químico pela UFRJ.

Rafael de Carvalho Gomes

Eng. Químico, M.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pelo TPQB/UFRJ. Bolsista PCI do CETEM/MCTI.

CETEM/MCTI

2015

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

Carlos César Peiter

Editor

Zuleica Castilhos

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Francisco R. C. Fernandes (CETEM), Gilson Ezequiel Ferreira (CETEM), Alfredo Ruy Barbosa (consultor), Gilberto Dias Calaes (ConDet), José Mário Coelho (CPRM), Rupen Adamian (UFRJ).

A Série Estudos e Documentos publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

João Henrique de Castro Rocha

Programação Visual

Valéria Cristina de Souza

Editoração Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Bardano, Bruno Marques Machado

Potencial de aproveitamento de fontes secundárias para terras-raras: resíduos industriais / Bruno Marques Machado Bardano, Rafael de Carvalho Gomes. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015.

50p.: il (Série Estudos e Documentos, 86)

1. Terras-raras. 2. Resíduos industriais. 3. Fontes secundárias. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Bardano, Bruno Marques Machado, Gomes, Rafael de Carvalho. III Título. IV. Série.

CDD – 553.4

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 As Terras Raras	9
2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	11
2.1 Escórias Metalúrgicas	14
2.2 Lama Vermelha	15
2.3 Fosfogesso	22
2.4 Rejeitos de Mina	31
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

RESUMO

Devido à diminuição da oferta, ocasionada pelo monopólio chinês em conjunto com restrições de exportação, faz-se necessária a busca por novas fontes dos elementos de terras-raras (TR). Além da busca por novos depósitos minerais e a reabertura de antigas minas, vários países começaram a alocar recursos em pesquisas para a obtenção de terras raras a partir de fontes secundárias, como, por exemplo, com a reciclagem pós-consumo de materiais no final de vida útil. Neste trabalho pretende-se abordar a obtenção de terras raras por meio do aproveitamento de resíduos de processos da indústria mineral, sendo uma alternativa aos processos de mineração primária atualmente estudados.

No Brasil, por mais que já exista uma indústria mineral consolidada, muito pouca atenção é dada à recuperação de metais de interesse presentes nas correntes de rejeitos dos processos de mineração. Alguns resíduos, se bem aproveitados, possuem um potencial econômico importante cujo aproveitamento do ponto de vista técnico já se mostra possível.

Uma avaliação preliminar mostra que o potencial de reciclagem de TR provenientes de resíduos da indústria mineral pode superar a produção brasileira atual, para algumas terras-raras. Neste trabalho será feito um estudo simplificado das técnicas de aproveitamento destes materiais, bem como uma avaliação do potencial econômico dos mesmos.

Palavras-chave

Terras-raras, resíduos industriais, fontes secundárias.

ABSTRACT

Due to decreasing supply, caused by the Chinese monopoly and the export restrictions, it is necessary to search for new sources of rare earth elements (RE). Besides the pursuit for new mineral deposits and the reopen of old mines, many countries have begun to allocate resources in surveys for obtaining rare earths from secondary sources such as the post-consumer recycled materials in the end of useful life. In this work we intend to address about the production of rare earth elements by using the waste of mineral industry process, being this process an alternative to mining processes currently studied.

In Brazil, even if there is already an established mining industry, very little attention is given to recovering the metals of interest present in the waste of mining processes. Some waste has an important economic potential whose utilization from a technical point is possible.

A preliminary evaluation shows that the RE recycling potential from the waste from the mining industry can overcome the current Brazilian production for some rare earths. In this work will be present a simplified study of the techniques of use of these materials, as well as an assessment of the economic potential of the same.

Keywords

Rare earths, industrial waste, secondary sources.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 | As Terras Raras

As terras-raras (TR) compõem um conjunto de elementos químicos formado pelos lantanídeos (número atômico entre 57 e 71), iniciando a série pelo lantânio (mais leve) e terminando no lutécio (mais pesado), acrescidos de ítrio e escândio, conforme demonstrado na Figura 1. A nomenclatura se deve às descobertas dos compostos que foram inicialmente isolados na forma de óxidos, sendo chamados de “terras”. O adjetivo “raras” foi acrescido ao nome pelo fato de acreditarem, na época da descoberta desses elementos, que eles apresentavam uma ordem de grandeza muito menor do que a realidade. Hoje em dia, sabe-se que eles ocorrem em maior abundância na crosta terrestre do que uma série de outros elementos como, por exemplo, a prata e o mercúrio.

Esses elementos são encontrados, principalmente, nos minerais dos grupos da bastnasita ($(\text{Ce},\text{La})\text{CO}_3\text{F}$), monazita ($(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4$) e xenotímio (YPO_4). O ítrio e o escândio são classificados juntamente com os elementos da série dos lantanídeos como terras-raras por apresentarem características mineralógicas e propriedades químicas similares e o promécio não é encontrado na natureza por não apresentar isótopos estáveis. Devido a essas semelhanças físicas e químicas, há um grande desafio na separação desse grupo e na recuperação em elementos individuais para que eles possam exercer melhor cada função.

A aplicação das terras-raras na indústria, de uma forma geral, vem crescendo nas últimas décadas, com uma variedade de utilização cada vez maior na indústria moderna, pois eles são vitais para alguns dos mercados que mais crescem no mundo, visando à produção de alta tecnologia com maior eficiência.

1 Tabela periódica dos elementos - IUPAC

1	Tabela periódica dos elementos - IUPAC																13	14	15	16	17
H 1 Hidrogênio 1.008													B 5 Boro 10.81	C 6 Carbono 12.01	N 7 Nitrogênio 14.01	O 8 Oxigênio 16.00	F 9 Fluor 18.99				
Li 3 Lítio 6.94	Be 4 Berílio 9.01											Al 13 Alumínio 26.98	Si 14 Silício 28.09	P 15 Fósforo 30.97	S 16 Enxofre 32.06	Cl 17 Cloro 35.45					
Na 11 Sódio 22.99	Mg 12 Magnésio 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 13 Alumínio 26.98	Si 14 Silício 28.09	P 15 Fósforo 30.97	S 16 Enxofre 32.06	Cl 17 Cloro 35.45					
K 19 Potássio 39.10	Ca 20 Cálcio 40.08	Sc 21 Escândio 44.96	Ti 22 Titânio 47.88	V 23 Vanádio 50.94	Cr 24 Cromo 52.00	Mn 25 Manganês 54.94	Fe 26 Ferro 55.85	Co 27 Cobalto 58.93	Ni 28 Níquel 58.69	Cu 29 Cobre 63.55	Zn 30 Zinco 65.38	Al 13 Alumínio 26.98	Si 14 Silício 28.09	P 15 Fósforo 30.97	S 16 Enxofre 32.06	Cl 17 Cloro 35.45					
Rb 37 Rubídio 85.47	Sr 38 Estrôncio 87.62	Y 39 Ítrio 88.91	Zr 40 Zircônio 91.22	Nb 41 Níquel 92.91	Mo 42 Molibdênio 95.94	Tc 43 Técnetio 98	Ru 44 Ródio 101.07	Rh 45 Ródio 102.91	Pd 46 Paládio 106.42	Ag 47 Prata 107.87	Cd 48 Cádmio 112.41	In 49 Índio 114.82	Sn 50 Estanho 118.71	Sb 51 Antimônio 121.76	Te 52 Telúrio 127.60	I 53 Iodo 126.91					
Cs 55 Césio 132.91	Ba 56 Bário 137.33	Hf 72 Háfnio 178.49	Ta 73 Tântalo 180.95	W 74 Wolfrâmio 183.85	Re 75 Rênio 186.21	Os 76 Ósmio 190.23	Ir 77 Írídio 192.22	Pt 78 Platina 195.08	Au 79 Ouro 196.97	Hg 80 Mercúrio 200.59	Tl 81 Telúrio 204.38	Pb 82 Chumbo 207.2	Bi 83 Bismuto 208.98	Po 84 Pólonio 209	At 85 Astato 210						
Fr 87 Frâncio 223	Ra 88 Rádium 226	Rf 104 Rifório 261	Db 105 Dubnônio 262	Sg 106 Seabórgio 263	Bh 107 Bohrio 264	Hs 108 Háscio 265	Mt 109 Moscúvio 266	Ds 110 Darmstádio 271	Rg 111 Roentgênio 272	Cn 112 Copernício 285											
Número atômico																					
Símbolo																					
Nome																					
Massa atômica																					
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74				
La Lantânio 138.9	Ce Cério 140.1	Pr Praseodímio 140.9	Nd Néodímio 144.2	Pm Promécio 145	Sm Samarco 150.4	Eu Europio 151.9	Gd Gadolínio 157.3	Tb Terbório 158.9	Dy Dísmio 162.5	Ho Hólmio 164.9	Er Érbio 167.3	Tm Tulio 168.9	Yb Ítalo 173.0								
Ac Actínio 227	Th Tório 232.0	Pa Protactínio 231.0	U Urânio 238.0	Np Néptúrio 237	Pu Plutônio 244	Am Amérvio 243	Cm Cúrio 247	Bk Berkelío 247	Cf Califórnio 251	Es Einsteinio 252	Fm Fermío 257	Md Mendelevio 288	No Nobelio 289								

Fonte: <http://dioquimica.blogspot.com.br/2011/09/blog-post.html>, acesso em 05 de fevereiro de 2014. Adaptado.

Figura 1. Tabela periódica IUPAC, com terras raras destacadas, versão de 21 de janeiro de 2011.

Esse trabalho faz parte de uma série sobre obtenção de terras-raras a partir de fontes secundárias, sendo assim não será feita nova discussão acerca do histórico de produção e do mercado de terras-raras no Brasil e no Mundo. Para essas informações, favor consultar “Obtenção de Terras-Raras a Partir de Fontes Secundárias: Lâmpadas Fluorescentes”, primeira parte da série.

2 | RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Resíduo industrial é todo aquele gerado a partir de processos industriais. Em seu artigo 13, a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, lei 12.305, promulgada no ano de 2010, define “resíduos industriais” os gerados nos processos produtivos e instalações industriais. De acordo com a Resolução CONAMA nº 313/2002, Resíduo Sólido Industrial é: “todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semissólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”.

Considerando a variedade de processos industriais existentes, a geração de resíduos é plural, gerando líquidos, sólidos e gases indesejados. Muitas vezes, esses resíduos são descartados inadequadamente, causando contaminação no meio ambiente, e prejudicando os seres vivos.

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos, publicação do Ministério do Meio Ambiente de 2010, faz um diagnóstico da situação dos resíduos sólidos industriais no Brasil, entretanto a defasagem das informações resulta na necessidade da realização de estudos mais detalhados e completos, com informações organizadas e disponíveis para consultas.

Em 1998, foi publicada a Resolução nº 06 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que responsabilizou as empresas a apresentarem informações sobre os resíduos

gerados e os órgãos estaduais de meio ambiente a consolidarem estas informações. O objetivo seria a produção de um Inventário Nacional de Resíduos Sólidos.

Em 1999, o Ministério do Meio Ambiente, em parceria com o IBAMA e o Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), lançou um edital para que os estados interessados apresentassem projetos de elaboração de inventários estaduais de resíduos industriais, mas apenas 15 órgãos estaduais demonstraram interesse, sendo que somente 14 tiveram os projetos aprovados. Em 2002, a Resolução 313 do CONAMA dispôs sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (RSI) para subsidiar a elaboração de diretrizes, programas e planos institucionais de gerenciamento dos RSI. A Tabela 1 mostra a geração de resíduos sólidos industriais dos estados brasileiros, com base nos inventários estaduais e na publicação “Panorama das Estimativas de Geração de Resíduos Industriais”, feita pela Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE) e pela Fundação Getúlio Vargas.

Dentro da resolução do CONAMA, os seguintes setores industriais deveriam apresentar informações sobre geração, características, armazenamento, transporte e destinação de seus resíduos sólidos: indústrias de preparação de couros e fabricação de artefatos de couro; fabricação de coque, refino de petróleo, elaboração de combustíveis nucleares e produção de álcool; fabricação de produtos químicos; metalurgia básica; fabricação de produtos de metal; fabricação de máquinas e equipamentos, máquinas para escritório e equipamentos de informática; fabricação e montagem de veículos automotores, reboques e carrocerias; e fabricação de outros equipamentos de transporte.

Tabela 1. Dados da geração de resíduos sólidos industriais do Brasil.

UF	toneladas/ano
AC	118.265
AP	87.552
CE	509.069
GO	13.702.273
MT	3.495.154
MG	15.165.194
PB	6.129.407
PE	7.349.513
PR	15.740.936
RN	1.546.813
RS	1.129.070
RJ	6.062.515
SP	26.619.677
Total	97.655.438

Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, Setembro/2011. Adaptado.

O setor mineral não está devidamente contemplado nessas diretrizes. Além disso, mesmo os setores contemplados que deveriam apresentar as informações periodicamente não o fizeram, dificultando a aplicação de uma política consistente de gerenciamento de resíduos sólidos industriais.

Portanto, embora muito se fale da reciclagem de produtos acabados para a obtenção de terras-raras, pouca atenção é dada aos resíduos industriais que contêm esse tipo de material.

Esse fato acaba não permitindo a criação de uma cadeia logística reversa que aproveite os diversos resíduos gerados nas minas e usinas de beneficiamento mineral.

Estes resíduos minerais contêm teores baixos de TR, porém, a quantidade de resíduos gerada é um fator que viabiliza a adoção dessa alternativa de obtenção secundária. Neste trabalho serão diagnosticadas todas as fontes de TR obtidas como resíduos ou rejeitos da indústria mineral, e apresentadas alternativas tecnológicas para o aproveitamento dos mesmos no Brasil.

2.1 | Escórias Metalúrgicas

Existem diversos processos pirometalúrgicos muito eficazes sendo desenvolvidos para a recuperação de metais de valor a partir de sucata eletrônica. A lista de metais recuperados inclui prata, ouro, metais do grupo da platina (platina, paládio, rutênio, ródio, irídio), índio, bismuto, estanho, selênio, telúrio, antimônio, arsênio, cobre e metais básicos, como níquel e chumbo. No entanto, os fluxogramas ainda não integram a reciclagem das terras-raras que ficam retidas nas escórias metalúrgicas.

Devido à elevada afinidade das TR com o oxigênio, esses elementos acabam diluídos (na forma de óxidos) na escória do processo de fundição de cobre, e na escória dos altos fornos de chumbo (BINNEMANS & COLABORADORES, 2013). Outra fonte seriam os processos de produção de aço, nos quais as terras raras também acabam diluídas nas escórias.

O Brasil possui uma importante indústria siderúrgica, sendo responsável, de acordo com dados do Instituto Aço Brasil, pela produção de 33 milhões de toneladas de produtos siderúrgicos.

É um mercado de 1,3 bilhões de dólares, dominado por 11 grupos empresariais, que controlam 29 usinas espalhadas pelo Brasil.

No entanto, o teor de terras-raras dessas escórias consiste em grande parte de cério, que não é considerado um metal crítico. O motivo é a abundância de cério na crosta terrestre (perfaz cerca de 0,0046% da crosta terrestre) e relativa baixa demanda, equilíbrio cujas projeções apontam para um excesso de oferta em alguns anos (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Esse fato diminui o interesse comercial dessa fonte secundária, motivo pelo qual ela não será aprofundada no texto.

2.2 | Lama Vermelha

A lama vermelha é um resíduo poluente produzido pelo processamento da bauxita usada para a obtenção de alumínio. A bauxita passa pelo processo Bayer, no qual entra em contato com hidróxido de sódio a quente. A alumina é convertida em hidróxido de alumínio e se dissolve no hidróxido de sódio, enquanto os outros componentes se transformam num resíduo conhecido como lama vermelha, cuja coloração é proveniente da alta concentração de óxido de ferro (até 60% em massa).

A lama vermelha tem pH igual a 12 e consiste essencialmente de ferro (Fe), cálcio (Ca), alumínio (Al), silício (Si), titânio (Ti) e sódio (Na), e é composta por pequenas quantidades de elementos de interesse econômico, tais como vanádio (V), zircônio (Zr), nióbio (Nb) e elementos de terras-raras (TR) (OCHSENKUHN-PETROPULU & COLABORADORES, 2002). Com uma produção anual de 120 milhões de toneladas e inventário total de 2,7 bilhões de toneladas, a lama vermelha

representa um importante problema ambiental, visto que não possui praticamente nenhuma aplicação além do pequeno uso em indústrias cimentícias e cerâmicas (BINNEMANS & COLABORADORES, 2013).

As reservas de bauxita mundiais somaram 25,8 bilhões de toneladas em 2012. O Brasil aparece com reservas lavráveis da ordem de 590 milhões de toneladas, localizadas principalmente no Estado do Pará, de acordo com o sumário mineral de 2013 do Departamento Nacional de Produção Mineral. A produção brasileira aparece em terceiro lugar no ranking mundial perdendo apenas para Austrália e China. O projeto Barro Alto, em Goiás, deve ser implantado em 2014 e tem previsão de produção de 950 mil toneladas anuais de bauxita. A Tabela 2 mostra as reservas e produção mundiais no ano de 2012, com a participação de cada país.

Durante o processo Bayer, a concentração de terras-raras na lama vermelha chega a duplicar, sendo o escândio a principal TR contida na lama vermelha. As concentrações chegam a até 1700 ppm, dependendo da fonte mineral de bauxita. Esse valor é quase uma centena de vezes maior que a concentração média na crosta terrestre, cerca de 22 ppm (BINNEMANS & COLABORADORES, 2013). O valor médio do teor de escândio contido na lama vermelha é de 50 ppm (WANG, 2011).

Existem numerosos estudos acerca da extração de terras-raras, principalmente escândio, da lama vermelha. As principais abordagens utilizadas são: processos puramente hidrometalúrgicos, ou uma combinação de processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos.

O propósito da via hidrometalúrgica é lixiviar seletivamente as terras-raras da lama vermelha, separando-as dos componentes indesejados, como o óxido de ferro. A digestão em ácidos minerais, como ácido sulfúrico diluído em água, dissolve seletivamente a lama vermelha em detrimento do óxido de ferro. Alguns elementos como sódio, alumínio e silício também são dissolvidos, e podem ser separados das terras-raras posteriormente por extração por solvente.

Tabela 2. Reserva e produção mundial de bauxita.

Países	Reservas em 2012 (x 10 ⁶ t)	Produção (x 10 ³ t)		
		2011	2012	%
Brasil	590	33694	33260	12,7
Austrália	6000	67000	73000	28
China	830	46000	48000	18,4
Indonésia	1000	37100	30000	11,5
Índia	900	20000	20000	7,7
Guiné	7400	18000	19000	7,3
Jamaica	2000	10200	10300	3,9
Rússia	200	5800	6100	2,3
Cazaquistão	160	5400	5300	2,0
Venezuela	320	4500	4500	1,7
Suriname	580	5000	4200	1,6
Grécia	600	2100	2000	0,8
Guiana	850	2000	1850	0,7
Vietnã	2100	80	300	0,1
Outros países	2280	4300	3100	1,2
TOTAL	25810	261174	260910	100

Fonte: DNP/MDIPLAM. USGS – Mineral Commodity Summaries, 2013.

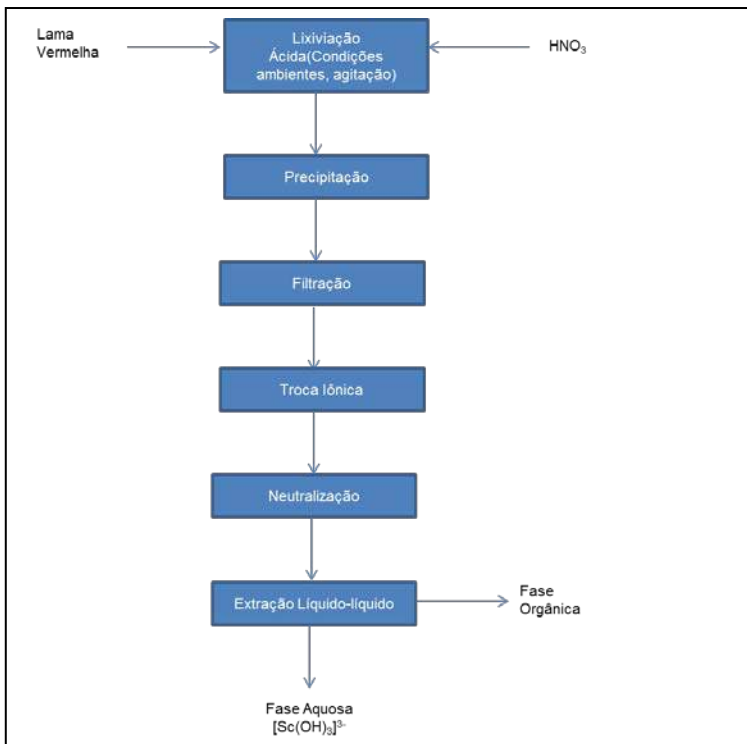
Um estudo comparativo com diferentes ácidos (HCl, HNO₃, ou H₂SO₄, H₂SO₃) mostrou que o uso de HNO₃ 0,5 M é o mais indicado, podendo ser utilizado inclusive em condições ambiente. Uma quantidade grande dos elementos (80% do escândio e 96% de ítrio) foi recuperada, porém o procedimento foi pouco eficiente para lantanídeos mais pesados (OCHSENKUHN-PETROPULU & COLABORADORES, 1996). A seletividade demonstrada pelos autores mostrou que tratamentos prévios, como oxidação, separação magnética e cominuição não se faziam necessários nestas condições (WANG & COLABORADORES, 2011).

Baseado nesses resultados, Ochsenkuhn-Petropulu & Colaboradores conduziram uma planta piloto para a lixiviação de lama vermelha com HNO₃ em condições ambientes. O fluxograma do processo está descrito na Figura 2.

As maiores concentrações de Sc foram obtidas com: utilização de agitação mecânica lenta combinada com insuflação de ar comprimido, o que permitiu uma melhor transferência de massa; alta razão de lama vermelha por volume de meio; aumento do número de estágios de lixiviação; manutenção de alta acidez no meio (valor de pH próximo de zero). Com essas variáveis, e considerando que a lama vermelha tem custos marginais por ser um resíduo, os pesquisadores entenderam que o processo contínuo possui potencial econômico para a produção de escândio a partir de fonte secundária (OCHSENKUHN-PETROPULU & COLABORADORES, 2002).

WANG E COLABORADORES (2011) sugerem, no entanto, que essa alternativa não é economicamente viável, devido ao baixo teor de escândio e as grandes quantidades de impurezas na lama vermelha. No processo, grandes quantidades de

impurezas são dissolvidas durante a lixiviação com ácidos e reabsorvidas pela resina de troca iônica, o que resulta numa diminuição da capacidade da resina. Além disso, o processo consome grandes quantidades de ácidos, resultando no consumo de grandes quantidades de bases para a neutralização, sugerindo elevados custos operacionais.



Fonte: Elaboração própria com base em Ochsenkuhn-Petropulu. 2012.

Figura 2. Fluxograma simplificado da planta piloto de OCHSENKUHN-PETROPULU & COLABORADORES, 2002.

WANG E COLABORADORES (2014), demonstraram outra alternativa com o uso de extratantes orgânicos para a recuperação de escândio. Os pesquisadores utilizaram uma série de ácidos minerais para a lixiviação, seguida de extração por solvente. A matéria-prima utilizada foi lama vermelha obtida de uma refinaria na Austrália, cuja composição é mostrada na Tabela 3.

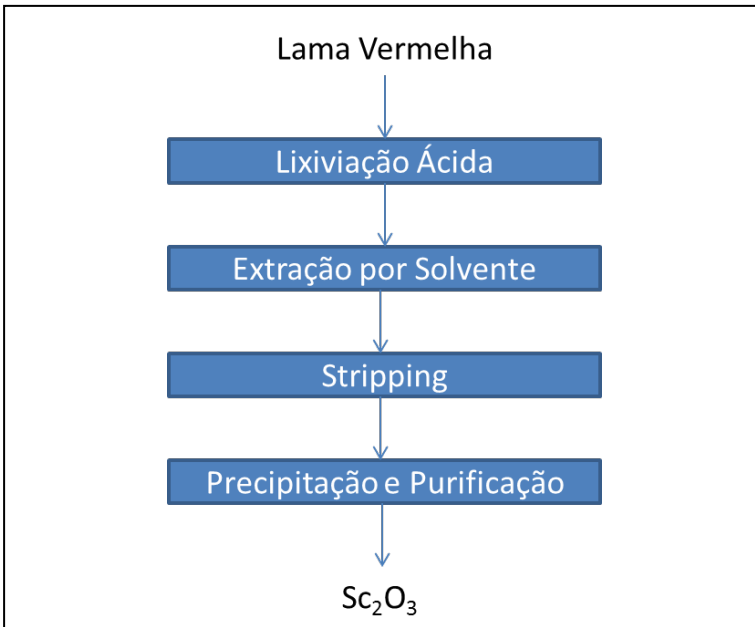
Tabela 3. Composição química da lama vermelha utilizada nos experimentos de Wang & Colaboradores.

Elementos Principais	%	Elementos Secundários	mg/Kg
Fe	28,4	Zr	1230
Al	11,4	V	730
Si	5,3	Cr	497
Na	4,8	K	450
Ti	4,5	Mg	410
Ca	2,0	Ga	89
		Mn	85
		Y	68
		Sc	54
		Ni	31
		Zn	20

Fonte: Wang & Colaboradores, 2013.

Para a etapa de lixiviação, o ácido mineral com melhor aproveitamento dentre os estudados foi o H_2SO_4 . O sistema de extração com a melhor configuração foi: extratante orgânico ácido di-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA) 0,05M, com razão aquoso/orgânico de 5:1, em pH 0,25 e a 40°C. Esses parâmetros permitiram uma extração de escândio de mais de 99%, com quase nenhum ferro. Depois da extração, o escândio

sofre uma reextração (stripping) com uma solução de NaOH, e é precipitado para a obtenção posterior de óxido com alta pureza. A partir desses dados, os autores montaram um fluxograma conceitual, mostrado de forma simplificada na Figura 3.



Fonte: Elaboração própria com base em Wang & Colaboradores, 2013.

Figura 3. Fluxograma conceitual para recuperação de escândio a partir de lama vermelha.

O trabalho de Wang é o mais promissor dentre as alternativas estudadas, porém é necessária a continuação do trabalho para escala piloto para que a tecnologia seja melhor aproveitada. Apesar de os avanços tecnológicos obtidos nos últimos anos, a disposição da lama vermelha ainda é um grande problema para

a indústria de beneficiamento do alumínio. No Brasil, os estudos sobre a utilização de lama vermelha se concentram basicamente na utilização da mesma em processos de tratamento de efluentes (SILVA FILHO & COLABORADORES, 2007). Praticamente não há estudos sobre o aproveitamento das terras-raras contidas no resíduo, muito embora o país ocupe posição de destaque dentro do cenário mundial de produção de alumina.

2.3 | Fosfogesso

O fosfogesso é o resíduo principal da produção de fosfato a partir da digestão da rocha fosfática. O resíduo possui diversas formas hidratadas e é gerado em uma proporção de até 5,5 toneladas por tonelada de fosfato produzido.

Dados do Departamento Nacional de Produção Mineral apontam que a produção mundial de fosfato no ano de 2012 foi de 210.000 t, superando tanto a produção de 2011 como a de todos os anos anteriores. O maior produtor mundial foi a China, com 42,8 % do total, seguida por Estados Unidos, Marrocos, Rússia e Brasil. Estes países são responsáveis, juntamente com a Índia e a União Europeia, e excluindo o Marrocos, por 70% do consumo mundial de fertilizantes. A Tabela 4 lista as reservas e a produção mundial de fosfato nos anos de 2011 e 2012.

A produção de rocha fosfática no Brasil é realizada principalmente nos municípios de Tapira-MG, Araxá-MG, Catalão-GO e Cajati-SP, cujos teores de P_2O_5 na rocha ficam em torno de 12%. Após a extração do minério ocorre sua concentração em usinas localizadas nos próprios complexos, que elevam os teores a cerca de 35% de P_2O_5 , podendo assim, ser utilizado na produção de ácido fosfórico.

Tabela 4. Reserva e produção mundial de fosfato.

Países	Reservas em 2012 (x 10 ⁶ t P ₂ O ₅)	Produção (x 10 ³ t)		
		2011	2012	%
Brasil	270	6738	6740	3,2
China	3700	81000	89000	42,8
EUA	1400	28100	29200	14
Marrocos	50000	28000	28000	13,5
Rússia	1300	11200	11300	5,4
Jordânia	1500	6500	6500	3,1
Tunísia	100	5000	6000	2,9
Egito	100	3500	3000	1,4
Israel	180	3100	3000	1,4
Peru	820	2540	2560	1,2
Austrália	1800	2650	2600	1,3
Síria	490	3100	2500	1,2
África do Sul	1500	2500	2500	1,2
Outros países	3840	14072	15055	7,2
TOTAL	67000	198000	207955	100

Fonte: DNP/MDIPLAM. USGS – Mineral Commodity Summaries, 2013.

O maior produtor nacional é o complexo localizado no município de Tapira, operado pela empresa Vale, que respondeu em 2012 por 30% da produção nacional de concentrado. No município de Catalão, há os complexos operados pelas empresas Anglo/Copebrás e Vale, sendo que a Anglo/Copebrás foi responsável em 2012 por 20% da produção nacional de concentrado, enquanto que a Vale produziu 15%. Em relação à produção nacional total, a empresa Vale detém 70% do concentrado, seguida pela empresa Anglo/Copebras, com 20%. O estado de MG é responsável por 50% da produção nacional de concentrado e GO por 35%.

Nos municípios de Patrocínio-MG e Serra de Salitre-MG ocorrem diversos depósitos de rocha fosfática. Conhecidos desde o final da década de 60, possuem projetos em estágio avançado e projetos que aguardam aprovação, mas que provavelmente serão iniciados em 2016. O DNPM aprovou, em 2012, novas reservas nos Estados de MG, TO e GO que somam 85 milhões de toneladas de minério. Essas aprovações têm sido constantes e crescentes nos últimos anos, revelando o interesse das empresas na pesquisa e descoberta de depósitos de fosfato.

Toda essa exploração cria um problema acerca do resíduo de fosfogesso gerado. Atualmente, não se possui uma tecnologia capaz de aproveitar o fosfogesso, que fica armazenado em grandes pilhas junto às minas de rocha fosfática. Porém, o material contém diversos elementos, dentre eles as terras-raras, em geral na proporção de 0,4% em massa. As principais terras-raras componentes do fosfogesso são cério, lantânio e neodímio (compõe cerca de 80% do total de terras-raras) (HABASHI, 1985).

O teor de terras-raras presente em minérios atualmente explorados para a produção desses elementos varia entre 3 e 15% (BINNEMANS & COLABORADORES, 2013). Se compararmos esse valor com os encontrados no fosfogesso, é possível uma análise depreciativa dessa fonte, porém as enormes quantidades de fosfogesso geradas justificam a pesquisa na área.

Além disso, existem depósitos minerais brasileiros com teores mais abundantes de TR. As terras-raras associadas ao depósito de apatita da Vale Fertilizantes, localizado em Catalão I, estão em média em 2,58%, com teores máximos de até 17,62%. Outra vantagem desse depósito em Goiás é a menor quantidade de material radioativo, em especial o tório, facilitando assim a exploração do material (RIBEIRO, 2008). A Tabela 5 lista os teores médios de óxidos contidos nos depósitos de apatita detidas pela Vale Fertilizantes.

Tabela 5. Teores dos dez elementos mais abundantes no depósito de apatita da Vale Fertilizantes em Catalão I.

Óxidos	Média (%)
MgO	4,33
CaO	14,71
Fe ₂ O ₃	26,41
Al ₂ O ₃	2,87
SiO ₂	22,21
P ₂ O ₅	11,00
TiO ₂	4,81
Nb ₂ O ₅	0,30
BaO	2,26
TR ₂ O ₃	2,58

Fonte: Ribeiro, C.C. (2008)

De acordo com LAPIDO-LOUREIRO (2013), a extinta empresa Mineração Bálsamo Ltda. realizou pesquisas na área ao extremo sudeste de Catalão, denominada Lagoa Seca. Lá também foi descoberta, após intensos estudos mineralógicos, uma possibilidade de 500.000 toneladas de terras-raras contidas em um depósito de titânio. Essas terras-raras ocorrem em um teor médio de 2 a 3%, e se configuram como subprodutos, devido às expressivas reservas minerais de Ti e P_2O_5 da área. Essas ocorrências também estariam associadas à apatita, e poderiam ser mais uma fonte secundária de TR, a partir do processamento principal para obtenção de Ti e ácido fosfórico.

Aproximadamente metade das terras-raras presentes no fosfogesso pode ser recuperada por lixiviação do material com ácido sulfúrico (HABASHI, 1985). TODOROVSKY & COLABORADORES (1997) estudaram um processo de ativação mecânica para facilitar a liberação das terras-raras por lixiviação. Os pesquisadores utilizaram moinhos de bolas para facilitar a liberação de terras-raras por lixiviação em ácido sulfúrico e avaliaram a melhora da eficiência do processo. Os resultados mostraram algum avanço na solubilidade destes materiais, devido à quebra na rede cristalina do fosfogesso, que facilita sua liberação. Esse fato aumenta a eficiência do processo de lixiviação de fosfogesso para a obtenção de terras-raras.

Jarosinki & Colaboradores descreveram um processo para a recuperação de terras-raras a partir de fosfogesso consistindo na lixiviação com diversos agentes. O trabalho utilizou matéria prima da Polônia, obtida da apatita de Kola. A composição da matéria-prima utilizada está descrita na Tabela 6.

Os métodos basearam-se nos diferentes tipos de fosfogesso gerado. No caso do fosfogesso hemi-hidratado, a lixiviação a frio com ácido sulfúrico é indicada, seguida por extração e precipitação com solução de querosene com ácido nonilfenilfosfórico (NPPA), ou com ácido fluorídrico. O método que utiliza o NPPA obteve uma extração maior quando comparado com método fluorídrico, porém foi menos seletivo, indicando etapas posteriores para a retirada de outros metais.

Tabela 6. Composição do fosfogesso de apatita.

Amostras de fosfogesso	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	TR ₂ O ₃	H ₂ O
A	32,10	46,20	0,15	0,01	0,10	0,1	0,1	36,00
B	32,40	46,30	0,20	0,01	0,50	0,2	0,25	35,00

Fonte: Jarosihski, A. & Colaboradores (1993).

Já o método fluorídrico foi mais seletivo, embora tenha recuperado menos terras-raras. As Tabelas 7 e 8 mostram a composição dos concentrados obtidos pelos dois métodos (com NPPA e com HF, respectivamente).

Os pesquisadores testaram as duas opções em plantas piloto, e os resultados confirmam a utilidade da tecnologia empregada. Os resultados apontam que uma planta poderia produzir cerca de 40 toneladas de terras-raras por ano, além da produção de fosfato reciclado e de gesso.

Tabela 7. Composição dos concentrados obtidos pelo método com NPPA.

Composto	Composição em massa (%)
TR ₂ O ₃	42,50
CaO	2,30
SO ₃	36,80
P ₂ O ₅	0,10
H ₂ O	19,00

Fonte: Jarosihski, A. & Colaboradores (1993). Adaptado.

Tabela 8. Composição dos concentrados obtidos pelo método com ácido sulfúrico.

Composto	Composição em massa (%)
TR ₂ O ₃	38,80
Ca	13,70
Sr	0,70
Al	2,80
Na	1,30
F	39,30

Fonte: Jarosihski, A. & Colaboradores (1993). Adaptado.

No caso do fosfogesso di-hidratado, a lixiviação é feita a quente com ácido sulfúrico, seguida por uma concentração e cristalização à base também de ácido sulfúrico, porém os resultados não se encontram no trabalho.

Wang e colaboradores estudaram a recuperação de terras-raras durante o processamento por via úmida do ácido fosfórico. O estudo investigou a influência das condições de lixiviação com ácido sulfúrico e do uso de solventes organofosforados na etapa de extração por solvente das TR.

O estudo mostrou que os melhores resultados para a lixiviação foram obtidos a baixas temperaturas, com alta razão sólido-líquido e maiores concentrações de ácido fosfórico. O uso de surfactantes não iônicos como aditivos levou a um significativo aumento na eficiência de lixiviação (até 75%). Para a etapa de extração, os melhores resultados foram obtidos com alta concentração de extratante (D2EHPA 2M), alta razão de fase (Razão O/A de 5), temperatura baixa, e concentração de ácido fosfórico relativamente baixa. A extração alcançou resultados acima de 90% para algumas terras-raras como Dy e Y, e mínimos de cerca de 60% para terras-raras leves, como La e Ce.

El-Didamony & Colaboradores investigaram a possibilidade de extrair metais do fosfogesso com solventes orgânicos dissolvidos em querosene. Utilizando amostras de minas do Egito, os pesquisadores chegaram à conclusão de que é possível a remoção de até 69,8% do somatório de TR presentes no fosfogesso. Esse resultado foi atingido empregando-se tributilfosfato (TBP) dissolvido em querosene, nas seguintes condições: Concentração de 0,5 M, tempo de agitação de 2 horas, razão sólido-líquido de 1:1, temperatura de operação de 55⁰C. O trabalho não estudou apenas a remoção de terras-raras, incluindo também a remoção de radionuclídeos como ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, ²³⁸U e ⁴⁰K, portanto ainda seriam necessárias pesquisas que estudam técnicas de separações posteriores.

O ácido fosfórico produzido por via úmida contém cerca de 1g/L de terras-raras (HABASHI, 1985). Diferentes métodos foram empregados para a recuperação das terras-raras a partir do ácido fosfórico recém-produzido. A maior parte dos métodos é baseada em extração por solvente ou troca iônica.

RADHIKA & COLABORADORES (2011) estudaram a extração por solvente de terras-raras a partir do ácido fosfórico obtido por via úmida da rocha fosfática. Para a extração, foi utilizado um solvente orgânico similar ao D2EHPA, comumente utilizado em trabalhos de extração por solvente de terras-raras, denominado TOPS 99. A matéria-prima utilizada foram licões sintéticos compostos de estas substâncias químicas em ácido fosfórico, nas concentrações comumente encontradas nas correntes do processo real de obtenção de ácido fosfórico.

Os resultados mostraram que a utilização de concentrações de 0,1 M e 1 M de TOPS 99 permitiu o fracionamento das terras-raras em três concentrados: uma de Lu e Yb, obtida a partir do contato com TOPS 99 0,1M, com razão A/O de 2 e 3 estágios contracorrente; outra com as terras-raras leves (La, Ce, Pr, e Nd), obtida a partir do contato do refinado com TOPS 99 1M; e outra com as terras-raras pesadas (Tb, Dy, Y, Ho, Er), que são separadas por meio do contato da fase orgânica obtida na segunda etapa de separação com ácido clorídrico 7 M.

Tabela 9. Porcentagem de extração para cada TR.

Elemento de terras-raras	% Extração
La	0
Ce	0
Pr	15,2
Nd	4
Tb	74,6
Dy	98,7
Ho	99,2
Y	100
Er	100
Yb	100
Lu	100

Fonte: Radhika, S. & Colaboradores (2011). Adaptado.

A porcentagem de extração obtida mostrou-se eficaz para a obtenção das terras-raras pesadas, porém não tão interessante se o objetivo da extração forem as TR leves. A Tabela 9 mostra a porcentagem de extração para cada TR.

2.4 | Rejeitos de Mina

Devido aos processos de beneficiamento mineral não serem eficientes, muitas perdas são acumuladas durante a mineração de terras-raras. Esse fato leva à geração de enormes pilhas de resíduos com teores apreciáveis de TR, que normalmente são dispostas próximas à mina ou à planta de processamento mineral.

Estas pilhas de resíduos podem ser consideradas fontes de terras-raras importantes. Para se ter uma ideia, a segunda maior concentração de terras-raras dos Estados Unidos está nos rejeitos da mina de Mountain Pass, na Califórnia. Os rejeitos dessa mina contêm de 3 a 5% de óxidos de terras-raras. Outros exemplos são os rejeitos de La Rochelle, na França, oriundos da planta de processamento da empresa Rhodia e os rejeitos da mina chinesa de Baotou (BINNEMANS & COLABORADORES, 2013).

Além dos rejeitos de minas de terras-raras, outros processos de mineração também vêm sendo investigados em relação ao potencial de obtenção de TR. Um exemplo é uma mina de urânio na Austrália, que está sendo pesquisada para a possibilidade de ser um novo depósito de terras-raras (BINNEMANS & COLABORADORES, 2013). É importante ressaltar que além da obtenção dos recursos minerais, o aproveitamento desses resíduos também tem os benefícios ambientais de reutilização e remediação.

Uma alternativa que vem sendo estudada no Brasil é o aproveitamento de minério de pirocloro, que é utilizado para a obtenção de nióbio. O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Quebec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria), Finlândia dentre outros. O Brasil também apresenta total domínio do mercado, sendo o maior produtor mundial da substância, representando mais de 95 % do total mundial.

Os principais estados com empresas produtoras de nióbio são Minas Gerais e Goiás com capacidade de produção, respectivamente, de 6 Mt/ano e 0,9 Mt/ano de minério de pirocloro (ROM). Os teores do minério variam de 0,51% a 2,71%. A produção nestes dois principais estados produtores foi da ordem de 82.214 t de nióbio contido no concentrado Nb_2O_5 , 50.406 t de liga Fe-Nb e 6.200 t de óxido de nióbio de alta pureza. As duas principais cidades produtoras são Araxá-MG e Catalão-GO.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) aproveita o rejeito do processo de concentração do nióbio, obtido a partir do minério de pirocloro da mina de Araxá, em Minas Gerais para a produção de TR. De acordo com a empresa, o mineral contém cerca de 4% de monazita e apresenta a composição de óxidos mostrada pela Tabela 10. As terras-raras leves (lantânio, cério, praseodímio e neodímio) são responsáveis por 94,6 % da composição total dos óxidos, característica típica da monazita.

A estimativa da empresa é de que existam cerca de 26,7 Mt de óxidos de terras-raras contidos. A companhia já fez investimentos da ordem de 15,8 milhões de dólares em testes na unidade piloto. A projeção da capacidade de produção da unidade será de 1.000 toneladas por ano de óxidos de terras-raras processados.

Tabela 10. Composição de óxidos do minério monazítico de Araxá.

Elemento de terras-raras	Composição (%)
La	30,6
Ce	44,1
Pr	4,6
Nd	15,3
Sm	1,58
Eu	0,38
Gd	1,28
Tb	0,12
Dy	0,42
Ho	0,06
Er	0,15
Tm	0,01
Yb	0,06
Lu	0,01
Y	1,29

Fonte: Desenvolvimento de Processo e Produtos de Terras-Raras na CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). II Seminário Brasileiro de Terras-Raras CETEM Rio de Janeiro – 29 de Novembro de 2013.

ZHANG & COLABORADORES (2014) também estudaram formas de obtenção de terras raras a partir de rejeitos minerais. No caso, foram estudados os rejeitos da mina multimetálica de

Bayan Obo, na China. A mina é a maior do mundo em relação às TR e possui cerca de 59,3% de todas as reservas mundiais destes elementos e cerca de 5,5% de todo o nióbio mundial (ZHANG & COLABORADORES, 2014). As terras-raras predominantes na matéria-prima foram La, Ce e Nd. A Tabela 11 mostra a composição dos rejeitos da mina de Bayan Obo.

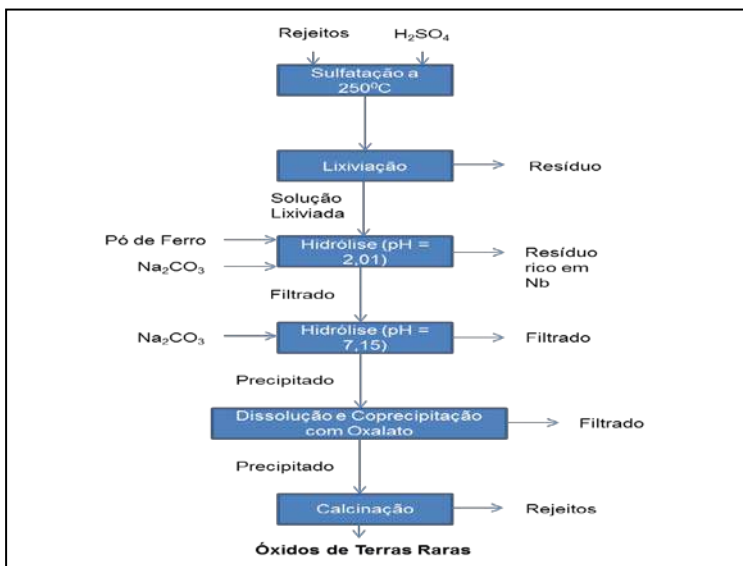
Tabela 11. Composição dos rejeitos da mina de Bayan Obo.

Compostos	Composição (%)
SiO ₂	25,38
TiO ₂	25,07
Fe total	15,9
Al ₂ O ₃	8,84
CaO	8,75
Nb ₂ O ₅	3,94
S	2,72
Ce ₂ O ₃	2,52
MgO	2,16
Nd ₂ O ₃	1,89
MnO	1,71
La ₂ O ₃	0,95

Fonte: Zhang & Colaboradores, 2014.

É difícil recuperar economicamente as terras-raras dos rejeitos de Bayan Obo pelos processos metalúrgicos existentes. Neste estudo, um processo hidrometalúrgico foi utilizado para separar e recuperar TR de rejeitos de mina. Em primeiro lugar, o material foi sulfatado a quente a 250°C e posteriormente lixiviado a 60°C. A sulfatação a quente torna solúveis a maior parte dos metais, separando assim compostos como CaSO₄ (gerado a partir do CaO) e SiO₂ que não são solubilizados por

lixiviação. Em segundo lugar, após a redução de íons Fe^{3+} e Ti^{4+} (para Fe^{2+} e Ti^{3+}) com pós de ferro como agente redutor, seguida por hidrólise a pH 2,01, o nióbio pode ser precipitado da solução. O filtrado dessa reação de hidrólise é utilizado para a obtenção dos TR. O pH do filtrado é ajustado por meio de adição de Na_2CO_3 , e as terras-raras precipitam a um pH de 7,15. Finalmente, as impurezas presentes nas TR podem ser removidas por método de coprecipitação com oxalato. O produto é então filtrado, lavado e calcinado a 1000°C por uma hora. O rendimento do processo atinge 90%, com fração mássica de mais de 88,65% de óxidos de terras-raras (La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3). A Figura 4 ilustra o processo.



Fonte: Elaboração própria com base em Zhang & Colaboradores, 2015.

Figura 4. Esquema do processo de recuperação de terras-raras da mina de Bayan Obo.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os rejeitos industriais brasileiros que contêm terras-raras ainda são subaproveitados como fonte dessa classe mineral. Em parte pelos desafios tecnológicos impostos, e em parte por falta de políticas de incentivo. Algumas empresas já começam a atentar para as oportunidades contidas em seus bens minerais e no aproveitamento das terras-raras. A Companhia Brasileira Metalúrgica e Mineração, por exemplo, já produz terras-raras a partir do seu rejeito do processo de concentração de nióbio.

No caso da lama vermelha criada a partir do processo de obtenção do alumínio, é difícil precisar o potencial de aproveitamento. Primeiro, devido à falta de estudos de caracterização das quantidades de terras-raras presentes na lama vermelha. Segundo, por causa do conflito de informações entre os especialistas no que tange à quantidade de lama vermelha gerada em uma refinaria típica. Os valores variam entre 0,3 e 2,5 toneladas por tonelada de alumina produzida. NUNN (1998) afirma que uma típica refinaria gera entre 0,5 e 2,0 toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina produzida. KOMNITSAS & COLABORADORES (2004) afirma que, dependendo da qualidade da bauxita esta faixa varia entre 0,3 toneladas, para bauxitas de alta qualidade (alto teor de alumínio), e 2,5 toneladas para as de baixa qualidade. No entanto, na literatura são mais comuns as referências a valores entre 1 a 2 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida (SILVA FILHO 2007).

Se considerarmos os dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), temos o seguinte perfil do mercado de produção de alumina no Brasil de 2010 a 2012, representado na Tabela 12.

Tabela 12. Perfil de Produção de Alumina no Brasil.

Produtor	Produção (10 ³ t)			Crescimento médio (%)
	2010	2011	2012	
Alcan Alumina Ltda (MA)	251,20	336,70	338,60	17,3
Alcoa Alumínio S.A. (MA e MG)	1679,60	2125,80	2145,90	13,8
Alunorte-Alumina S.A. (PA)	5808,50	5826,60	5792,20	-0,1
BHP Billiton Metais S.A. (MA)	904,40	1212,30	1219,00	17,3
Votorantim Metais – CBA	880,20	805,40	824,90	-3,0
Total	9523,90	10306,80	10320,60	4,2

Fonte: Elaboração própria com dados da Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em <http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/alumina/>. Acesso em junho/2014.

Se cruzarmos os dados da Tabela 12 com o teor médio de escândio encontrado na lama vermelha e com as proporções entre a alumina e a lama vermelha tipicamente produzida em uma planta, podemos gerar estimativas de produção de escândio. Esse elemento é a principal TR presente nesse tipo de rejeito industrial. A Tabela 13 mostra os resultados estimados.

Tabela 13. Potencial de produção de escândio a partir de lama vermelha.

Produção de lama vermelha (t/t de alumina produzida)	Teor médio de escândio (g/t)	Produção em 2012 (Mt)	Produção de escândio em 2012 (t)
0,3	50	10,3	154,5
2,5	50	10,3	1287,5

Fonte: Elaboração própria.

O escândio é o elemento que apresenta maior valor de mercado, sendo o preço do seu quilo muito maior do que o preço das demais terras-raras. Como forma de comparação, o segundo elemento de TR mais caro é o lutécio, que tem como cotação do seu metal US\$ 2200,00/kg, enquanto que o preço do quilo do metal de Sc chega a US\$ 18.000, 00 (Fonte: <http://mineralprices.com>. Acesso em janeiro/2015).

Considerando que produção apresentada na Tabela 13 considera a recuperação total do escândio, temos estimativas iniciais sobre o potencial econômico da recuperação de escândio a partir de lama vermelha. Tendo a cotação do preço do escândio no ano de 2014 de US\$ 7.200,00/kg, podemos estimar um potencial de aproveitamento entre 1,11 e 9,27 bilhões de dólares para o mercado de escândio a partir da fonte secundária da lama vermelha, sendo que essas estimativas se baseiam na produção de óxido de escândio. Caso a produção vá até o estágio de geração de metais de escândio, cujo valor está em US\$18.000,00/kg, é possível um mercado entre 2,78 e 23,17 bilhões de dólares de faturamento por ano.

No caso do fosfogesso, são encontrados mais dados sobre o potencial brasileiro. As principais empresas mineradoras são a Vale (detentora das empresas Fosfértil e Ultrafértil), e a Copebras (controlada pelo Grupo Anglo American), que juntas representam 95% da produção brasileira. A Tabela 14 mostra os resultados médios da composição de TR encontrada no fosfogesso de amostras das empresas supracitadas.

A partir desses dados, podemos propor uma estimativa para o aproveitamento do fosfogesso como fonte secundária de terras-raras. No Brasil, estima-se serem produzidas mais de 6 milhões de toneladas de fosfogesso por ano, sem levar em consideração o estoque já existente (MELO, 2013).

Tabela 14. Resultados médios de TR (mg/Kg).

Amostra	Ce	La	Nd	Sm	Eu	Yb	Tb	Lu
Copebras	2480	1178	944	139	33	7,2	6,4	0,2
Fosfértil	956	1017	765	123	26,3	10	7,3	0,4
Ultrafértil	2977	1349	1077	154	34	7,2	6,9	-
Média	2137	1183	928	138	31	8,1	6,9	0,3

Fonte: Le Bourlegat, F.M. (2010). Adaptado.

Considerando os dados expostos, podemos calcular a produção de cada elemento de TR a partir do fosfogesso, cruzando a produção atual com os teores encontrados em média. Se acrescentarmos ainda os valores praticados pelo mercado para a venda dos óxidos e metais resultantes dos processos tecnológicos descritos neste trabalho, podemos chegar ao possível valor do mercado brasileiro de recuperação de terras-raras a partir de fosfogesso. A Tabela 15 mostra os resultados da análise.

Se somarmos os valores expostos na Tabela 15, temos um mercado possível de até 589 milhões de dólares para os óxidos de TR e 942 milhões de dólares para os elementos no seu estado metálico. É importante ressaltar que a utilização do recurso é algo que deve ser estudado mais profundamente devido ao grande problema ambiental gerado pelo fosfogesso. Na produção do ácido fosfórico, o fosfogesso é disposto em enormes pilhas, geralmente a céu aberto, tornando-se um passivo ambiental.

Tabela 15. Resultado da análise mercadológica para a recuperação de terras-raras a partir do fosfogesso.

	Produção anual (t)	Preço do óxido (US\$/Kg)	Preço do metal (US\$/Kg)	Valor mercado do óxido (em milhões de US\$)	Valor mercado do metal (em milhões de US\$)
Ce	12826	4,4	10,0	56,4	128,3
La	7088	4,8	10,0	34,0	70,9
Nd	5572	59,0	87,0	328,7	484,8
Sm	832	9,0	20,0	7,5	16,6
Eu	186,6	680,0	945,0	126,9	176,3
Yb	48,8	170,0	586,0	8,3	28,6
Tb	41,2	600,0	810,0	24,7	33,4
Lu	1,68	1500,0	2200,0	2,5	3,7
Total	25596,3	-	-	589,1	942,5

Fonte: Elaboração própria.

Atualmente, diversos países vêm estudando alternativas para o uso do fosfogesso. Algumas opções estudadas são: agricultura, como condicionador de solo; construção civil, como ligante na fabricação de cimento e cobertura de solo para aterros sanitários (LE BOURLEGAT, 2010).

No caso do uso do minério de pirocloro, utilizado na produção de nióbio, temos como estimativas os dados da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), detentora de mais de 80% da produção mundial de nióbio, de acordo com Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Considerando os dados expostos no texto, podemos gerar uma estimativa bruta de receita. A Tabela 16 resume os dados para todos os elementos de TR.

O resultado a partir do que foi explicitado no texto é a potencialidade de um mercado de até 10,8 bilhões de dólares para os metais e de 6,4 bilhões de dólares para os óxidos. Como já foi dito, a CBMM estuda o aproveitamento dessa fonte, e já se encontra no estágio de produção piloto.

Tabela 16. Resumo dos dados de mercado para a produção de terras-raras a partir do minério de pirocloro.

	Composição óxidos (%)	Produção possível (t)	Preço Óxido (US\$/Kg)	Preço Metal (US\$/Kg)	Valor Agregado do Óxido (x 10 ⁶)	Valor Agregado do Metal (x 10 ⁶)
La	30,60	84.456	4,80	10,00	0,405	0,845
Ce	44,10	121.716	4,40	10,00	0,536	1,217
Pr	4,60	12.696	105,00	175,00	1,333	2,222
Nd	15,30	42.228	59,00	87,00	2,491	3,674
Sm	1,58	4.361	9,00	20,00	0,039	0,087
Eu	0,38	1.049	680,00	945,00	0,713	0,991
Gd	1,28	3.533	39,00	95,00	0,138	0,336
Tb	0,12	331	600,00	810,00	0,199	0,268
Dy	0,42	1.159	340,00	470,00	0,394	0,545
Ho	0,06	166	83,00	930,00	0,014	0,154
Er	0,15	414	77,00	165,00	0,032	0,068
Tm	0,01	28	300,00	450,00	0,008	0,013
Yb	0,06	166	170,00	586,00	0,028	0,097
Lu	0,01	28	1500,00	2200,00	0,042	0,062
Y	1,29	3.560	15,00	77,00	0,053	0,274
Total	100	275.890	-	-	6,426	10,853

Fonte: Elaboração própria.

Fonte dos preços: <http://mineralprices.com/>. Acesso em janeiro de 2015.

Por fim, somando todas as possíveis fontes estudadas no texto, é possível a criação de um mercado de mais de 30 bilhões de dólares anuais. Além do benefício econômico, também haveria avanços na questão ambiental. É importante ressaltar que a análise realizada nessa série foi feita de forma simplista sem avaliações técnicas mais profundas.

Todos os resíduos estudados atualmente são estocados em enormes pilhas com pouquíssimos usos na construção civil e indústria de materiais. O incentivo por parte da iniciativa privada e governamental, portanto, é de suma importância, e como foi mostrado na presente série, vantajoso economicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO A. Química e Tecnologia das Terras-Raras, Série Tecnologia Mineral n° 66, 1994.
- ARAXÁ PHOSPHATE/REE/Nb PROJECT. MbAC Fertilizer Corp. Disponível em: <http://www.mbacfert.com/projects/araxa.aspx>. Acesso em 09 de junho de 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Disponível em: <http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/alumina/>. Acesso em 24 de junho de 2014.
- BINNEMANS *et al.* Recovery of Rare Earths from Industrial Waste Residues: a concise review. Slag Valorisation Symposium. Leuven, Belgium, 2013
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=2616&sid=129>. Acesso em 07 de julho de 2014.
- DA LUZ, A.B. *et al.* Tratamento de Minérios/Ed. 3ª Edição – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.
- DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO E PRODUTOS DE TERRAS-RARAS NA CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). II Seminário Brasileiro de Terras-Raras, CETEM, Rio de Janeiro – 29 de Novembro de 2013.
- DNPM/DIPLAM – USGS - Mineral Commodity Summaries – 2013; International Aluminium Institute (IAI); Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), 2013.
- EL-DIDAMONY, H., ALI, M.M., AWWAD, N.S., FAWZY, M.M. & ATTALLAH, M.F. Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants. J. Radioanal. Nucl. Chem., 291 (3), 907-914, 2012.

- GUPTA, V. K., GUPTA, M. & SHAMA, S. Process Developed for Removal of Lead and Chromium from Aqueous Using Red Mud: an Aluminium Industry Waste. *Water Research*, vol. 35, n° 5, pp. 1125-1134, 2001.
- HABASHI, F. The Recovery of the Lanthanides from Phosphate Rock. *J. Chem. Technol. Biot. A*, 35 (1) 5-14, 1985.
- HAXEL, G., HEDRICK, J. & ORRIS, J. Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology. Reston (VA): United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 08702, 2006.
- HENDGES, A.S. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais no Brasil. Disponível em: <http://cenatecbrasil.blogspot.com.br/2012/02/diagnostico-dos-residuos-solidos.html>. Acesso em 30 de maio de 2014.
- <http://www.metal-pages.com/>. Acesso em 07 de julho de 2014.
- <http://www.mineralprices.com/>. Acesso em 24 de junho de 2014.
- HYUN, J., ENDOH, S., MASUDA, K., SHIN, H. & OHYA, H. Reduction of chlorine in bauxite residue by fine particle separation. *International Journal of Mineral Processing*, n° 76, pp. 13-20, 2005.
- INSTITUTO AÇO BRASIL. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>. Acesso em 27 de junho de 2014.
- INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais - Relatório de Pesquisa, 2012.
- JAROSIHSKI, A. *et al.* Development of the Polish Wasteless Technology of Apatite Phosphogypsum Utilization with Recovery of Rare Earths. *Journal of Alloys and Compounds* n° 200, p. 147-150, 1993.

- KOMNITSAS, K., BARTZAS, G. & PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and Red Mud Barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, n° 17, pp. 183-194, 2004.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras-Raras/ Francisco Eduardo Lapido-Loureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.
- LE BOURLEGAT, F.M. Disponibilidade de Metais em Amostras de Fosfogesso e Fertilizantes Fosfatados Utilizados na Agricultura. Ipen, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- LEI N° 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.html. Acesso em janeiro de 2015.
- LIMA, P.C.R. Terras-Raras: a importância de um plano estratégico. *Cadernos Aslegis*, n° 42, p. 11-36, jan/abr 2011.
- MCKINSEY GLOBAL INSTITUTE. Resource Revolution: meeting the world's energy, materials, food and water needs. November 2011.
- MELO, R.A.A. Estudo da Viabilidade do Uso do Fosfogesso como Matéria-Prima na Produção de Materiais Cerâmicos. e-xacta, Belo Horizonte, vol. 6, n° 2, p. 13-31. Editora UniBH, 2013.
- NUNN, R. F. Advances in Red Mud Dewatering and Disposal Technologies. The Minerals, Metals & Materials Society, 1998.
- OCHSENKUHN-PETROPOULOU, M.T., HATZILYBERIS, K.S., MENDRINOS, L.N. & SALMAS, C.E. Pilot-plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5794–5801. 2002.
- OCHSENKUHN-PETROPULU, M.T., LYBEROPULU, T., OCHSENKUHN., K.M. & PARISSAKIS, G. Recovery of Lanthanides and Yttrium from Red Mud by Selective Leaching. *Anal. Chim. Acta* 319, 249–254, 1996.

- PANAYOTOV V. *et al.* Review of <ethods for the Rare Earth Metals Recycling. University of Mining and Geology, 2012.
- PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, setembro de 2011.
- RADHIKA, S., KUMAR, B.N., KANTAM, M.L. & REDDY, B.R. Solvent Extraction and Separation of Rare Earths from Phosphoric Acid Solutions with TOPS 99, Hydrometallurgy, 110 (1-4) 50-55, 2011.
- RESOLUÇÃO CONAMA N°006/1991. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res91/res0691.html>. Acesso em janeiro de 2015.
- RESOLUÇÃO CONAMA N° 313/2002. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>. Acesso em janeiro de 2015.
- RIBEIRO, C. C. Geologia, Geometalurgia, Controle e Gênese dos Depósitos de Fósforo, Terras-Raras e Titânio do Complexo Carbonatítico Catalão I, GO. UnB, Inst. De Geoc., Tese de Doutorado, 450p, 2008.
- SCHULER *et al.* Study on Rare Earths and Their Recycling. Oko-Institut. Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament. Darmstadt, January, 2011.
- SILVA FILHO, E.B., ALVES, M.C.M. & DA MOTTA, M. Lama Vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, vol. 12, n° 2, pp. 322 – 338, 2007.
- SPEEDING, F. & DAANE, A.H. "The Rare Earths", John Wiley & Sons, Inc., 1961.
- TODOROVSKY, D., TERZIEV, A. & MILANOVA, M. Influence of Mechanoactivation on Rare Earths Leaching from Phosphogypsum, Hydrometallurgy, 45 (1-2) 13-19, 1997.

WANG, L.S., LONG, Z.Q., HUANG, X.W., YU, Y., CUI, D.L. & ZHANG, G.C. Recovery of Rare Earths from Wet-process Phosphoric Acid, *Hydrometallurgy*, 101 (1-2) 41-47, 2010.

WANG, W. *et al.* Metallurgical Processes for Scandium Recovery from Various Resources: A review. *Hydrometallurgy* 108 (2011) 100–108, 2012.

WANG, W. *et al.* Recovery of Scandium from Synthetic Red Mud Leach Solutions by Solvent Extraction With D2EHPA Separation and Purification Technology 108, 2013.

ZHANG *et al.* A Novel Approach for Recovery of Rare Earths and Niobium from Bayan Obo tailings. *Minerals Engineering* 65 (2014) 17–23, 2014.

ZHANG *et al.* A Novel Approach for Recovery of Rare Earths and Niobium from Bayan Obo tailings. *Minerals Engineering* 65 17–23, 2014.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2014, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 280 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Estudos e Documentos

SED-85-Cério: fontes, propriedades, processos de separação e mercado atual - Revisão. Thiago de Moraes Moutinho e Ysrael Marrero Vera, 2014.

SED-84-Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras-raras. Vanessa Monteiro Ribeiro e Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, 2014.

SED-83-Tópicos Sobre a Reciclagem de Metais e Sustentabilidade. Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, 2014.

SED-82-Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-raras: Lâmpadas fluorescentes. Bruno Marques Machado Bardano, 2014.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

A missão do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 22 laboratórios, 3 usinas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 37 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 720 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.