



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
UNIDADE ARAXÁ**

JÉSSICA LEMOS LIMA

FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS: ESTADO DA ARTE

ARAXÁ-MG

2017

JÉSSICA LEMOS LIMA

FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS: ESTADO DA ARTE

Projeto de trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dra. Michelly dos Santos Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Hildor José Seer

ARAXÁ-MG

2017

JÉSSICA LEMOS LIMA

FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS: ESTADO DA ARTE

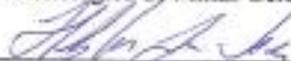
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Araxá, 21 de Junho de 2017

BANCA EXAMINADORA



Presidente e Orientador: Prof. Dra. Michelly dos Santos Oliveira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá



Presidente e Coorientador: Prof. Dr. Hildor José Seer
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá



Membro Titular: Prof. Me. Douglas Geraldo Magalhães
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá



Membro Titular: Prof. Me. Guilherme Alzamora Mendonça
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá

“Inteligência é a capacidade de se adaptar à mudança.”

Stephen Hawking

DEDICATÓRIA

À minha mãe Leninha Lemos e minha avó Maria Madalena Lemos, cujos maiores sonhos era que eu pudesse realizar os meus.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela minha vida, pela saúde, pelas oportunidades e experiências que tem me proporcionado e pelas pessoas que fazem parte da minha vida.

À minha mãe Leninha Lemos e minha irmã Gabriela Lemos que têm sido a minha fonte de coragem e inspiração ao longo da minha vida, através do apoio à minha paixão por explorar o mundo e conhecer culturas à fim de aprimorar meu lado humano.

À minha avó Maria Madalena Lemos, que sempre acreditou em mim e sonhava incessantemente com a chegada da minha graduação.

Aos professores Michelly dos Santos Oliveira e Hildor José Seer pela oportunidade de tê-los como orientadores. Vocês são um exemplo de simplicidade, competência e conhecimento. Admiro a dedicação e o amor de vocês ao trabalho, à pesquisa e aos alunos e orientados. O que vocês fazem vai além dos deveres acadêmicos, valorizando o lado humano.

À cada pessoa que passou pela minha vida ou que ainda faz parte dela, deixando aprendizado, bons momentos e experiências.

RESUMO

Os elementos de terras raras englobam os lantanídeos, escândio e ítrio, e podem ser encontrados em mais de 200 minerais, sendo a bastnaesita ((Ce, La, Y)CO₃F), monazita ((Ce, La)PO₄) e xenotima (YPO₄) os minerais-minério mais comuns. O consumo destes elementos vem expandido com o aumento global de suas aplicações tecnológicas, o que tem resultado em um crescimento na sua demanda e no surgimento de novos produtores. Muitas mineradoras e pesquisadores têm enfrentado problemas relacionados ao processamento desses minerais, dada sua natureza complexa e composição química. Além disso, existe um sigilo na divulgação das informações detalhadas sobre os processos, em especial a flotação, que é o processo mais utilizado para obter os elementos de terras raras. Dado esse contexto, esta monografia visa minimizar o déficit de conhecimento em relação à flotação de terras raras, enfrentado pelas empresas de mineração. Um grande número de resultados de testes de flotação e estudos acadêmicos da bastnaesita, monazita e xenotima são resumidos, destacando-se os reagentes mais utilizados e as perspectivas para futuras pesquisas.

Palavras-chave: flotação; terras raras; bastnaesita; monazita; xenotima.

ABSTRACT

The rare earth elements which include lanthanides, scandium and yttrium, can be found in more than 200 minerals, being bastnasite ((Ce, La, Y) CO₃F), monazite ((Ce, La) PO₄) and xenotime (YPO₄) the most common ore minerals. The consumption of these elements has expanded with the global increase of its technological applications, which has resulted in a growth in its demand and new producers. Many mining companies and researchers have faced problems related to the mineral processing of rare earth minerals, given their complex nature and chemical composition. In addition, there is a confidentiality in the disclosure of detailed information about the processes, especially flotation, which is the most widely used process for obtaining rare earth elements. Given this context, this monograph aims to minimize the knowledge deficit in relation to the production of rare earths, faced by the mining companies. A large number of flotation test results and academic studies of bastnasite, monazite and xenotime are summarized, highlighting the most used reagents and the perspectives for future research.

Keywords: froth flotation; rare earths; bastnasite; monazite; xenotime.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Abundância relativa dos elementos na crosta continental.....	17
Figura 2 - Tabela Periódica dos Elementos com a divisão entre ETRs leves e pesados	18
Figura 3- Princípios da flotação	23
Figura 4 - Adsorção do coletor na superfície mineral.....	25
Figura 5 - Classificação dos coletores	27
Figura 6 - Ação dos espumantes	28
Figura 7 - Dupla camada elétrica	30
Figura 8 - Relação entre o potencial zeta e o pH	32
Figura 9 - As duas formas do ácido hidroxamato	36
Figura 10 - Comparação da recuperação da micro-flotação entre a solução de lauril fosfato de potássio e a solução de ácido hidroxâmico em função da concentração.	37
Figura 11 - Efeito da temperatura na flotação da bastnaesita utilizando ácido graxo como coletor	41
Figura 12 - Relação entre adsorção e temperatura na flotação	42
Figura 13 - Efeito do pH na flotação de monazita, pirocloro e zircão.....	44
Figura 14 - Uma comparação entre a flotabilidade da monazita dados diferentes coletores em função do pH.....	45
Figura 15 - Efeito do tempo de condicionamento do oxalato de sódio na recuperação da monazita utilizando diferentes coletores.....	48
Figura 16 - Flotabilidade da monazita, zircão e rutilo em função de depressores.....	49
Figura 17 - Flotabilidade da xenotima e do zircão utilizando hidroxamato e depressores.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Minerais que contêm ETRs e ocorrem em depósitos econômicos ou potencialmente econômicos	19
Tabela 2 - Principais Coletores de Terras Raras	27
Tabela 3 - Principais PCZ na literatura para a bastnaesita.....	33
Tabela 4 - Principais PCZ na literatura para a monazita	33
Tabela 5 - Principais PCZ na literatura para a xenotima	34
Tabela 6 - Coletores utilizados na flotação de bastnaesita	38
Tabela 7 - Depressores utilizados na flotação de bastnaesita	40
Tabela 8 – Coletores utilizados na flotação da monazita.....	46
Tabela 9 – Depressores utilizados na flotação da monazita	50
Tabela 10 - Efeito da temperatura na flotação da monazita.....	52
Tabela 11 - Coletores utilizados na flotação da xenotima	55
Tabela 12 - Conclusão	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. METODOLOGIA	15
3. ELEMENTOS DE TERRAS RARAS	16
3.1 Abundância dos Elementos de Terras Raras na Crosta	16
3.2 Geologia e Mineralogia.....	18
3.2.1 Bastnaesita	21
3.2.2 Monazita	21
3.2.3 Xenotima.....	21
3.3 Processamento Mineral.....	22
4. FLOTAÇÃO	23
5. CLASSIFICAÇÃO DOS REAGENTES	25
5.1 Coletores	25
5.2 Espumantes	28
5.3 Reguladores.....	28
6. QUÍMICA DE SUPERFÍCIE	30
6.1 Dupla Camada Elétrica	30
6.2 Íons Determinantes de Potencial.....	31
6.3 Potencial Zeta.....	31
6.4 Ponto Isoelétrico	31
7. FLOTAÇÃO DA BASTNAESITA	35
7.1 Coletores	35
7.2 Depressores	39
7.3 Temperatura	41
8. FLOTAÇÃO DA MONAZITA	43
8.1 Coletores	43
8.2 Depressores	47
8.3 Temperatura	51
9. FLOTAÇÃO DA XENOTIMA	53
9.1 Coletores	53

9.2 Depressores	56
9.3 Temperatura	56
10. CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
11. REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Historicamente, a mineração e a produção de elementos de terras raras (ETRs) apresentam uma conexão com o avanço tecnológico e o desenvolvimento da física e química aplicada. Antes dos anos 1890, não existia mercado para esses elementos, até que o químico austríaco Carl Auer von Welsbach criou um filamento de $\text{ThO}_2\text{-CeO}_2$ aplicado às lâmpadas incandescentes (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012, p. 337). Este desenvolvimento acompanhou a criação da primeira planta de beneficiamento de minerais de terras raras, onde o tório, a ser utilizado no filamento, era separado da monazita (CHEHREH *et al.*, 2015, p. 877). Os ETRs são indispensáveis e críticos em componentes tecnológicos como carros híbridos, turbinas eólicas, aparelhos celulares, displays, baterias de alta capacidade e fibras ópticas (XIE *et al.*, 2014, p. 11). De acordo com Haxel *et al.* (2002, p.1), como as aplicações tecnológicas dos ETRs cresceram nas últimas décadas, a demanda pelos ETRs menos abundantes tem crescido drasticamente, resultando em um aumento na produção ao longo da história.

Desde a década de 60 até a década de 80, o depósito carbonatítico de Mountain Pass, localizado nos Estados Unidos, foi o principal depósito mundial fonte de ETRs (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012, p. 338). No fim da década de 70, a China deu início a um rápido crescimento na produção de ETRs, e rapidamente tornou-se a líder mundial na produção desses elementos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 21). Devido a forte concorrência da China e problemas ambientais associados à deposição do rejeito contendo tório, a mina de Mountain Pass fechou em 2002 (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012, p. 338) e a China tornou-se responsável por 95% do suprimento global de ETRs (HATCH, 2012, p. 342). O crescente desenvolvimento na China fez com que ela dominasse o mercado de ETRs, aumentando suas taxas de exportação (U.S. Geological Survey, 2015, p. 135) e restringindo o comércio (CHEHREH *et al.*, 2015, p. 877), fato que resultou no desenvolvimento de muitos projetos de mineração de ETRs que possuem desafios de processamento e extração (JORDENS *et al.*, 2013, p.98). Jordens *et al.* (2013, p.98) listam os desafios enfrentados por novos produtores de ETRs, sendo eles questões associadas a produção de resíduos radioativos, elevado custo de plantas convencionais, variação no preço de mercado, níveis de demanda inconsistentes para ETRs individuais e disponibilidade limitada de conhecimentos técnicos para a separação dos minerais-minério contendo ETRs.

Os principais minerais-minério para a extração de ETRs ocorrem em forma de fosfatos e carbonatos, sendo eles a bastnaesita $[\text{ETR}(\text{CO}_3)]\text{F}$, a monazita $(\text{ETR})\text{PO}_4$ e a xenotima $(\text{ETR})\text{PO}_4$ (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 60). O beneficiamento destes minerais-minério é um assunto que requer um alto nível de investigação uma vez que faltam descrições detalhadas de beneficiamento de minerais contendo ETRs. Isso se dá pelo fato que as jazidas econômicas de monazita e xenotima geralmente ocorrem em placers e requerem mínima ou nenhuma cominuição, além do fato que a bastnaesita é extraída economicamente em grande escala em poucos lugares no mundo (JORDENS *et al.*, 2013, p.99). Chehreh *et al.*, (2015, p. 878) alertam que os minerais de terras raras ocorrem somente em granulometrias finas, geralmente abaixo de 0,25 mm, fato que torna os métodos tradicionais de separação física ineficazes para esses minerais. Devido a vasta gama de partículas finas e natureza complexa, a recuperação dos ETRs é geralmente alcançada através da flotação. Chehreh *et al.* (2013, p. 32) citam diversos estudos nos quais a separação de minerais de terras raras de minerais de ganga do tipo óxido e silicato apresentou um resultado satisfatório quando feita por flotação. Portanto, a flotação representa um processo essencial no beneficiamento de minérios de ETRs dado sua aplicação para uma grande variedade de partículas pequenas e sua adaptação a diversos tipos de minérios.

O objetivo deste trabalho é fornecer aos engenheiros, técnicos, pesquisadores e empresários do setor minerador de ETRs um estado da arte com os aspectos fundamentais da flotação dos principais minerais-minério de ETRs, destacando as propriedades superficiais e os reagentes modificadores. Primeiramente, o estado da arte visa prover informações aos engenheiros e profissionais que trabalham com projetos de flotação de minerais-minério de ETRs. O trabalho também fornece informações relevantes aos pesquisadores interessados em desenvolver novas rotas na flotação de minerais-minério de ETRs.

2. METODOLOGIA

Este estado da arte proposto considera essencialmente a mais recente pesquisa relacionada a flotação de minerais portadores de ETRs. Ele também descreve as tendências acadêmicas em andamento e emergentes, além de prioridades de pesquisa nessa área. Esta revisão visa fornecer um levantamento crítico da vasta literatura sobre a flotação de minerais contendo ETRs, publicado nas últimas décadas, com ênfase especial nos últimos 10 anos. Considerando as características acima, foi implementada uma abordagem para a pesquisa bibliográfica.

Inicialmente foi feita uma análise da literatura sobre a flotação de minerais de ETRs. A literatura foi coletada usando o Engineering VillageTM e ScienceDirect, plataformas de pesquisa compostas por bancos de dados de engenharia confiáveis (incluindo Compendex e Inspec) que possuem as mais recentes informações de engenharia utilizadas em projetos de pesquisa e processos de beneficiamento. Os termos de busca escolhidos - "flotation", "rare earth", "monazite", "xenotime", "bastnasite", "collector", "frother", "depressant", "reagents" – foram utilizados no Engineering VillageTM e ScienceDirect entre os meses de janeiro e março de 2017 a fim de escolher trabalhos voltados para flotação de minerais contendo ETRs dentro da vasta literatura publicada na última década. Os critérios de inclusão tiveram como objetivo prestar atenção em títulos e resumos pertinentes relativos ao assunto. Os critérios de exclusão foram compostos por trabalhos que abordam principalmente o beneficiamento geral de minerais contendo ETRs, sendo excluídos também aqueles trabalhos que não enfatizam as práticas ou desafios na flotação desses minerais. Além disso, os artigos publicados antes da última década não foram considerados para a revisão do estado da arte. Referências nos documentos relevantes datados de 2007 a 2017 foram verificadas para encontrar literatura adicional pertinente. Posteriormente foi feita uma leitura analítica e crítica de toda a literatura selecionada, foram destacadas as suas respectivas partes importantes e estas sintetizadas e parafraseadas. Definiu-se então os tópicos a serem abordados, a organização e a conexão entre as ideias, além da melhor forma de apresentação dos dados.

3. ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

Os elementos de terras raras constituem o grupo com maior coerência química da tabela periódica. Apesar de pouco conhecidos, os ETRs são extremamente importantes dada sua aplicação em diversas áreas. A sua versatilidade e especificidade proporcionou a esses elementos um considerável nível de importância tecnológico, ambiental e econômico. Como consequência o seu uso vem aumentando ao longo dos anos, criando uma demanda e necessidade de descoberta de novos depósitos minerais além da otimização do processamento mineral.

3.1 Abundância dos Elementos de Terras Raras na Crosta

É extremamente importante compreender as propriedades dos ETR, a fim de entender os desafios atuais enfrentados pela indústria mineral. O termo “elementos terras raras” são assim nomeados pelos químicos metalúrgicos desde a década de 1940, devido a complexidade dos processos metalúrgicos necessários para isolar as espécies metálicas individuais e a tecnologia precoce que impediu a evolução da produção da commodity (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 15). Contudo, Haxel *et al.* (2002, p.2), observam que a abundância dos ETRs na crosta terrestre é geralmente compatível com a de outros metais comuns, como o níquel, cobre, zinco, molibdênio, estanho, tungstênio e chumbo. Sendo assim os ETRs não são raros em todos os aspectos. A Figura 1 compara a abundância na crosta dos ETRs com outros elementos. Nela percebe-se que os dois ETRs menos abundantes, Túlio e Lutécio, são aproximadamente 200 vezes mais abundantes que o ouro. No entanto, quando comparados com metais preciosos, os ETRs apresentam baixa tendência a se concentrar em depósitos de minério exploráveis, o que explica o fato de que a maior parte da produção mundial de ETRs é proveniente de apenas algumas fontes.

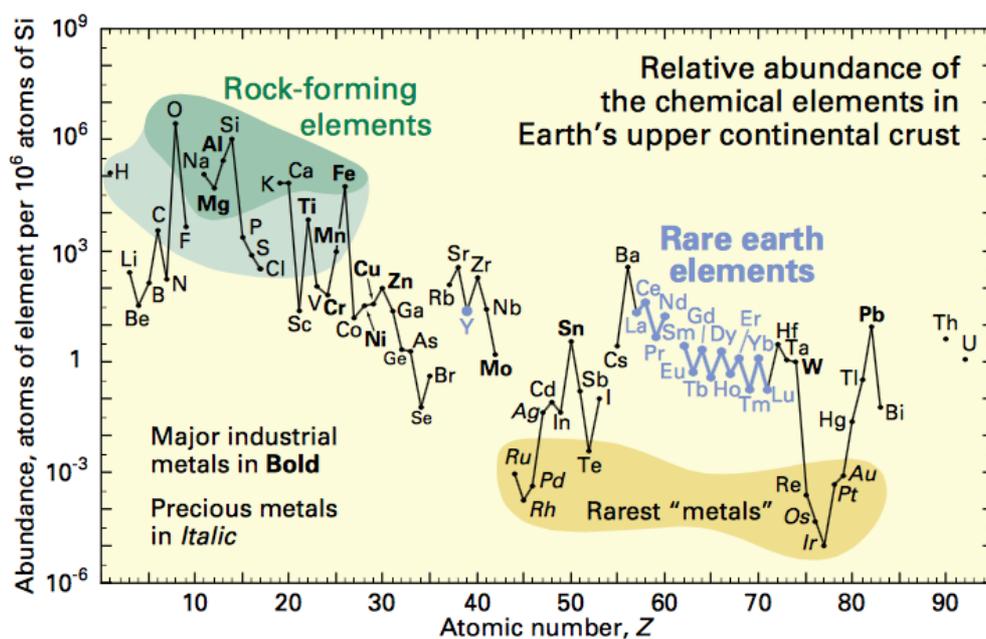


Figura 1 - Abundância relativa dos elementos na crosta continental
 Fonte: HAXEL *et al.* (2002, p.2).

As diferenças de abundância de ETRs individuais na crosta continental superior da Terra, conforme a Figura 1, representam a superposição de dois efeitos, nuclear e geoquímico (HAXEL *et al.*, 2002, p.2). Lantanídeos cujo número atômico é par, são mais abundantes na natureza do que os ETRs adjacentes com números atômicos ímpares. Além disso, geoquímicos notaram um padrão na ocorrência de alguns lantanídeos na crosta terrestre. Lantanídeos que apresentam menores números atômicos são geralmente constituintes iônicos em minerais-minério de terras raras e, na maioria das vezes, ocorrem em maior abundância na crosta continental que alguns lantanídeos com maiores números atômicos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 16). Essa tendência na abundância crustal sugere uma divisão entre os ETRs leves e os ETRs pesados (ENGHAG, 2004, p.440) apresentada na Figura 2. De acordo com Haxel *et al.* (2002, p.3), lantânio, cério, praseodímio e neodímio constituem entre 80 a 99% do total de ETRs na crosta. Por outro lado, é difícil de se encontrar depósitos com teores elevados dos ETRs pesados mais escassos e valiosos como o gadolínio, lutécio, ítrio e európio. Portanto, a descoberta desses depósitos é desejável.

	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII									
1	H								He									
2	Li	Be		B	C	N	O	F	Ne									
3	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 2 - Tabela Periódica dos Elementos com a divisão entre ETRs leves e pesados

3.2 Geologia e Mineralogia

Os elementos de terras raras não ocorrem como elementos nativos na natureza, somente como parte da composição química do mineral hospedeiro (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 17). Por esse motivo, a recuperação dos metais de terras raras só pode ser alcançada através de um método complexo a fim de separar quimicamente os elementos dos minerais também portadores dos ETRs. Apesar de serem conhecidos mais de 200 minerais portadores de terras raras (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2011, p. 2), toda a produção é proveniente de menos de 10 minerais, sendo eles a bastnaesita, monazita, xenotima, thalenita, cerianita, britholita, mosandrita, parisita, thalenita e gadolinita (CASTOR; HEDRICK, 2006, p. 770). A Tabela 1 lista aqueles que produziram ETRs comercialmente ou têm potencial para produção no futuro.

De acordo com Vieira e Lins (1997, p. 6) somente três minerais compõem os minérios principais de terras raras sendo eles bastnaesita, monazita, e xenotima. Os dois primeiros minerais mencionados são as principais fontes de ETRs mais leves, enquanto a xenotima é a principal fonte de ETRs mais pesados. As informações sobre estes três minerais que contêm ETRs são descritas nessa seção.

Tabela 1 - Minerais que contêm ETRs e ocorrem em depósitos econômicos ou potencialmente econômicos
 Fonte: BENVENUTO (2015, p. 143, Tabela 15.2)

Ore	General formula	Geographic location	Comments
Aeschynite	(Nd, Ce, Ca, Th)(Ti, Nb) ₂ (O, OH) ₆	China, Inner Mongolia, USA	Sources can be high in Ce, Nd, or Y.
Anatase	TiO ₂	USA, France	REE within
Ancylite	Sr(Ce, La)(CO ₃) ₂ (OH) · H ₂ O	USA	Source of Ce or La
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	Apatity, Russia; Florida, USA; Canada	Can be found without rare earths.
Bastnasite	(Ce, La, Y)CO ₃ F	Sweden, Pakistan, USA	Significant source of Ce
Brannerite	(Ca, Y, Ce, U)(Ti, Fe) ₂ O ₆	USA	Source of U
Britholite	(Ce, Ca) ₅ (SiO ₄ , PO ₄) ₃ (OH, F)	USA	
Brockite	(Ca, Th, Ce)PO ₄ · H ₂ O	Colorado, USA	
Cerianite	(Ce, Th)O ₂	USA	As Ce ⁴⁺
Cerite	(Ce, Ca, La) ₉ (Mg, Fe ³⁺)(SiO ₄) ₆ (SiO ₃ OH)(OH) ₃	Vastmanland, Sweden; Mountain Pass, California, USA; Kola, Russia	Cerite-(Ce) and cerite-(La)
Cheralite	(Ca, Ce, Th)(P, Si)O ₄	USA	Also recoverable Th
Chevkinite	(Ca, Ce, Th) ₄ (Fe, Mg) ₂ (Ti, Fe) ₃ Si ₄ O ₂₂	USA	
Churchite	YPO ₄ H ₂ O	USA	Can also contain REEs
Crandallite	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ · H ₂ O	USA	
Doverite	YcaF(CO ₃) ₂	USA	
Eudialyte	Na ₄ (Ca, Ce) ₂ (Fe, Mn, Y)ZrSi ₈ O ₂₂ (OH, Cl) ₂	USA	Also contains, U, Nb, Ta, Hf
Euxenite	(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	USA, Norway	
Fergusonite	YNbO ₄	USA	Fergusonite-(Y) and -(Ce)
Fluocerite	(La, Ce)F ₃	Sweden; Kazakhstan; Australia: Inner Mongolia, China	Fluocerite-(La) and fluocerite-(Ce)
Fluorapatite	(Ca, Ce) ₅ (PO ₄) ₃ F	USA	
Fluorite	CaF ₂	Very widespread	Y, Yb, and Eu in fluorite often account for the fluorescence
Gagarinite	NaCaY(Cl, F) ₆	USA	
Gerenite	(Na, Ca) ₂ Y ₃ Si ₆ O ₁₈ · 2 H ₂ O	USA	REEs as well as Y
Gorceixite	BaAl ₃ [(PO ₄) ₂ (OH) ₅] · H ₂ O	USA	
Goyazite	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ · H ₂ O	USA, France	

Tabela 1 - Minerais que contêm ETRs e ocorrem em depósitos econômicos ou potencialmente econômicos
 Fonte: BENVENUTO (2015, p. 143, Tabela 15.2)

Ore	General formula	Geographic location	Comments
Hingganite	$(Y, Yb, Er)_2 Be_2 Si_2 O_8 (OH)_2$	USA	
limorilite	$Y_2 (SiO_4)(CO_3)$	USA	
Kainosite	$Ca_2 (Y, Ce)_2 Si_4 O_{12} (CO_3) \cdot H_2O$	USA, Norway	
Loparite	$(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$	USA, Russia	
Monazite	$(La, Ce, Pr, Nd, Y, Th)PO_4$	India; Madagascar; South Africa; Bolivia; Australia	Four different types
Orthite (aka. Allanite)	$(Ce, Ca, Y, La)_2 (Al, Fe^{3+})_3 (SiO_4)_3 (OH)$	Greenland; Queensland, Australia; New Mexico, USA	Designated allanite-(Ce), allanite-(La) or allanite-(Y).
Parasite	$Ca(La, Ce)_2 (CO_3)_3 F_2$	Colombia; Greenland	Can contain Nd
Perovskite	$CaTiO_3$	USA, Russia, Sweden	May contain Nb
Pyrochlore	$(Na, Ca)_2 Nb_2 O_6 (OH, F)$	Norway	May contain REE and transition metals
Rhabdophane	$(Ce, La)PO_4 \cdot H_2O$	USA	Rhabdophane-(Ce) and -(La), may contain Nd
Rinkite	$(Ca, Ce)_4 Na(Na, Ca)_2 Ti(Si_2 O_7)_2 F_2 (O, F)_2$	Russia, Greenland	
Samarskite	$(YFe^{3+}Fe^{2+}U, Th, Ca)_2 (Nb, Ta)_2 O_8$	USA, Russia	
Stillwellite	$(Ca, Ce, La)BSiO_5$	Queensland, Australia; Tajikstan; Ontario, Canada	
Synchysite	$Ca(Ce, La)(CO_3)F$	USA	Synchysite-(Ce) and -(Y) and -(Nd)
Thalenite	$Y_3 Si_3 O_{10} (F, OH)$	USA	Can occur in zircon
Thorite	$(Th, U)SiO_4$	Norway, USA	
Titanite	$CaTiSiO_5$	Very widespread	Fe, Al, Ce, Y, and Th can be present
Uraninite	$(U, Th, Ce)O_2$	USA, Germany	Usually mined for Th
Vitusite	$Na_3 (Ce, La, Nd)(PO_4)_2$	USA	Vitusite-(Ce)
Wakefieldite	$(L, Ce, Nd, Y)VO_4$	Canada; Congo	Four types, based on dominant rare earth
Xenotime	$(Y, Yb, Dy, Er, Tb, U, Th)PO_4$	Brazil; Norway	
Ytterbite (aka. Gadolinite)	$(La, Ce, Nd, Y)_2 FeBe_2 Si_2 O_{10}$	Norway; Sweden; Colorado, USA	Gadolinite-(Y) or gadolinite-(Ce)
Yttrofluorite	$(Ca, Y)F_2$	USA, Sweden	May also contain Tb
Zircon	$ZrSiO_4$	Australia	May contain traces of Hf, U, Th.

3.2.1 Bastnaesita

A bastnaesita é um mineral fluorcarbonato encontrado tipicamente em carbonatitos, pegmatitos e corpos de minério formados por processos hidrotermais (BULATOVIC, 2010, p.151). A fórmula química da bastnaesita pode ser representada como $(Ce, La, Y) CO_3F$ (ENGHAG, 2004, p 390). O mineral é composto por 70% de óxidos de terras raras (OTRs) que inclui Ce, La, Pr e Nd (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992, p.61). Jordens *et al.* (2013, p.100) chamaram a atenção para o fato de que a bastnaesita, não contendo tório nem urânio, substituiu a monazita como fonte de minerais de ETRs leves, sendo as suas principais produções mundiais localizadas na mina de Bayan Obo na China, e na mina de Mountain Pass, nos Estados Unidos.

3.2.2 Monazita

A monazita é um mineral de fosfato com teor de aproximadamente 70% de ETRs que, como a bastnaesita, incluem Ce, La, Pr e Nd (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992, p.61). Geralmente também contém tório e urânio, mas as quantidades são muito baixas para serem extraídas como um subproduto valioso (VONCKEN, 2016, p. 16). A predominância de ETRs leves é devido à menor temperatura e pressão de cristalização deste mineral. Contudo, a monazita também pode conter ETRs pesados (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 18). De acordo com Enghag (2004, p. 382), a fórmula química da monazita pode ser escrita como $(La, Ce, Pr, Nd, Y, Th)PO_4$. Este mineral é originado em pegmatitos, rochas metamórficas e veios (PELLANT, 2000, p.123). Pode ser comumente encontrado em depósitos tipo placer porque é quimicamente estável e apresenta elevada densidade, separando-se dos minerais de ganga típicos encontrados nesses depósitos (VONCKEN, 2016, p. 16). Bulatovic (2010, p.131) ressalta 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.

3.2.3 Xenotima

O terceiro mineral é a xenotima (YPO_4), que cristaliza sob temperaturas e pressões mais elevadas do que as da monazita o que permite que a sua estrutura cristalina acomode mais facilmente uma proporção mais elevada de ETRs pesados (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 18). A xenotima é um mineral de fosfato composto por ítrio e aproximadamente 67% de OTRs, sendo a maioria composta por

ETRs pesados como Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb e Lu (VONCKEN, 2016, p. 16). Voncken (2016, p. 16) observa que, assim como a monazita, a xenotima também contém tório e urânio, e dependendo da localização do depósito e da concentração, podem ser extraídos como subproduto ou impureza. A xenotima é um mineral acessório em pegmatitos, rochas felsicas, rochas metamórficas e em veios alpinos. É também encontrada em placers como um mineral detrítico, mas tais depósitos contendo bastnaesita não são comuns (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p. 18). Embora raro, a xenotima é fundamental porque é a principal fonte de ETRs pesados (JORDENS *et al.* 2013, p.102). Além disso, Jordens *et al.* (2013, p.102) enfatizam que este mineral é comumente considerado um produto secundário do processamento de monazita, seguindo uma rota semelhante à da monazita.

3.3 Processamento Mineral

Apesar do fato de que três minerais representam os principais recursos dos ETRs, é necessário considerar que os ETRs são obtidos em minérios com características diferentes. Além disso, a transformação de minerais de ETRs em produtos é complicada na medida em que a obtenção varia de acordo com os fatores listados a seguir pela UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2012, p.50): (1) classificação do depósito; (2) classificação dos minerais-minério de ETRs; (3) classificação dos minerais de ganga; (4) condições ambientais e sociais que podem influenciar o processo.

O processamento de minerais de terras raras consiste, respectivamente, na separação e concentração dos minerais minério (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992, p. 133). O principal objetivo dos processos de beneficiamento é a liberação e a separação do minério que podem ser feitos através de métodos de concentração por gravidade, métodos de separação elétrica, magnética e flotação (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012, p.50). Dado a complexidade dos minérios de ETRs e seu pequeno tamanho de partículas (DARLING, 2011, p.1157), a flotação é reconhecida como sendo o processo de separação mais efetivo usado na indústria mineral de terras raras. A área de flotação de minerais de ETRs tem sido alvo de uma quantidade relativamente grande de pesquisa em comparação com outras técnicas de beneficiamento. As pesquisas focam principalmente na bastnaesita, monazita e xenotima, em termos de suas propriedades de superfície e como estas se relacionam com a flotação (JORDENS *et al.*, 2013, p.105).

4. FLOTAÇÃO

A flotação é, indiscutivelmente, a técnica de processamento mineral mais importante, sendo seu uso e aplicação continuamente estudados e expandidos a fim de aumentar a eficiência do aproveitamento mineral. Sua importância se dá pelo fato de a sua aplicação permitir o processamento de uma grande gama de minérios e de minérios complexos (WILLS; NAPIER-MUNN 2006, p. 267) como os constituídos por terras raras (SATUR et. al, 2016, p. 53).

Wills e Napier-Munn (2006, p. 267) definem a flotação como um processo de separação físico-química seletiva dos constituintes do minério, que se baseia na diferença das propriedades superficiais entre os minerais minério e os minerais de ganga. A eficiência da separação é dependente da seletividade da flotação que se baseia no nível de hidrofobicidade da partícula, que pode ser natural ou induzida. O termo “hidrofobicidade” diz respeito à molhabilidade de uma partícula pela água. Em outras palavras, existem partículas que apresentam afinidade em relação à água e, conseqüentemente, permanecem em solução. Estas são chamadas de partículas hidrofílicas. Por outro lado, existem partículas que, na presença de uma corrente de ar, se aderem às bolhas de ar e são encaminhadas para a superfície da solução justamente por não apresentarem afinidade com a água. Tais partículas são conhecidas como hidrofóbicas. Assim, teoricamente seria possível de separar as partículas hidrofílicas das hidrofóbicas, através da passagem de um fluxo gasoso por uma suspensão aquosa contendo os dois tipos de partículas. As hidrofílicas ficariam em suspensão e as hidrofóbicas seriam arrastadas pelas bolhas de ar. A partir desse sistema é possível a realização do processo de flotação, representado na Figura 3.

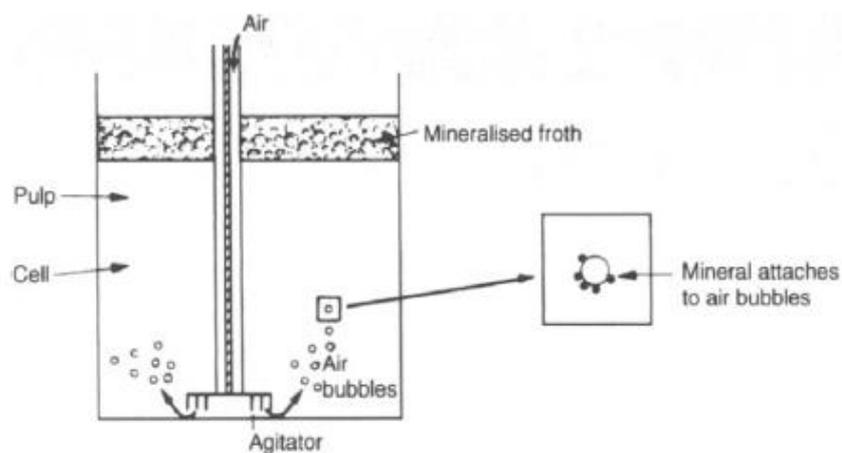


Figura 3- Princípios da flotação

Fonte: WILLS E NAPIER-MUNN (2006, p. 268).

É importante ressaltar que, na natureza, a maioria das partículas minerais são hidrofílicas. As partículas minerais só serão aderidas às bolhas se forem hidrofóbicas ou repelentes à água. Ao atingir a superfície, as bolhas de ar somente podem suportar as partículas minerais se elas constituírem uma espuma estável, caso o contrário ocorrerá sua ruptura e o despreendimento das partículas. Para que estas condições sejam satisfeitas, diversos compostos químicos conhecidos como reagentes são utilizados (WILLS & NAPIER-MUNN 2006, p. 268).

5. CLASSIFICAÇÃO DOS REAGENTES

O desenvolvimento da tecnologia de flotação de minerais de ETRs está sempre relacionado ao desenvolvimento de reagentes de flotação aplicáveis a estes. Desde a década de 1960, grandes esforços foram voltados ao desenvolvimento de reagentes de flotação de terras raras de elevada eficiência (ZHANG *et al.* 2016, p.20). Os reagentes de flotação de terras raras incluem depressor, coletor e espumante (LUCAS *et al.*, 2015, p. 36). Bulatovic (2014, p. 1) faz uma introdução sobre os reagentes utilizados na flotação. O autor destaca que os reagentes são a parte mais importante do processo de flotação e que os maiores avanços feitos em diversos processos de flotação foram devidos aos mesmos. Existem grandes estudos e testes dedicados à seleção de reagentes para que possam ser obtidos resultados de separação e concentração mais eficazes. Nas plantas industriais, o controle das adições de reagentes é a maior estratégia de flotação. Na classificação dos reagentes eles são divididos em coletores, espumantes, reguladores e depressores (BULATOVIC 2014, p.1).

5.1 Coletores

Os coletores constituem um grande grupo de compostos químicos orgânicos, que diferem na composição química e função (BULATOVIC 2014, p.1). A principal finalidade do coletor é controlar a hidrofobicidade da superfície de partículas específicas e manter uma determinada seletividade para a flotação das mesmas. Os coletores podem adsorver através de forças físicas ou ligações químicas e requerem uma estrutura molecular apresentando um grupo polar e uma cadeia de hidrocarbonetos apolar (BULATOVIC 2014, p.1) conforme representado na Figura 4.

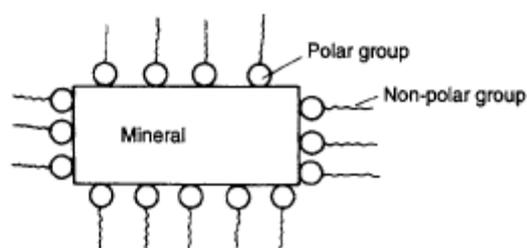


Figura 4 - Adsorção do coletor na superfície mineral

Fonte: WILLS E NAPIER-MUNN (2006, p. 271).

Oliveira *et al.* (2004, p.7) definem a adsorção como a concentração de uma espécie química, íons ou moléculas, na interface. A adsorção é um fenômeno espontâneo e isotérmico, sendo classificada em adsorção física e adsorção química. A adsorção física se origina de ligações químicas secundárias ou residuais, apresentando uma baixa energia de

ligação e baixa seletividade entre o adsorvente e o adsorvato. A adsorção não específica, proveniente da atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, apresenta caráter rápido e reversível, não alterando o sinal de carga original do adsorvente.

O outro tipo de adsorção, a adsorção química é dada por ligações químicas primárias que permitem uma boa seletividade. A adsorção também pode ser classificada em relação à especificidade entre o adsorvente e o adsorvato. Na adsorção específica as espécies são adsorvidas especificamente e podem modificar a carga inicial do adsorvente, sendo lenta e irreversível.

É possível estudar o mecanismo de adsorção dos coletores nas superfícies minerais através da medição do potencial zeta (JORDENS *et al.*, 2013, p.105), que será abordado posteriormente. Dado o fenômeno da adsorção, os coletores proporcionam condições para a ligação entre as partículas hidrofobizadas e as bolhas de ar e conseqüentemente permitem a recuperação destas partículas na espuma.

Os coletores podem ser divididos em dois diferentes grupos dada a sua capacidade de se dissociar em água, Os coletores ionizantes são moléculas orgânicas heteropolares. Dependendo da carga resultante, o coletor pode assumir o comportamento de cátion ou anion. De acordo com (BULATOVIC 2014, p.1), os coletores aniônicos podem ser classificados em coletores oxidrilo e sulfidrilo dada sua propriedade solidofílica. Esta classificação pode ser vista na Figura 5. Já os coletores catiônicos são compostos químicos nos quais o radical hidrocarboneto é protonizado. Tais reagentes são essencialmente aminas, sendo as aminas primárias os coletores de flotação mais importantes, isto é, R-NH₂. Os coletores não ionizantes também são divididos em dois grupos. No primeiro grupo, encontram-se os reagentes contendo enxofre bivalente. Já o segundo grupo apresenta os óleos de hidrocarbonetos não polares.

De acordo com Zhang *et al.* (2016, p. 20), os principais coletores de flotação de terras raras incluem hidroxamatos, ácido fosfônico e carboxilatos. Os principais coletores de minerais contendo ETRs são mostrados na Tabela 2.

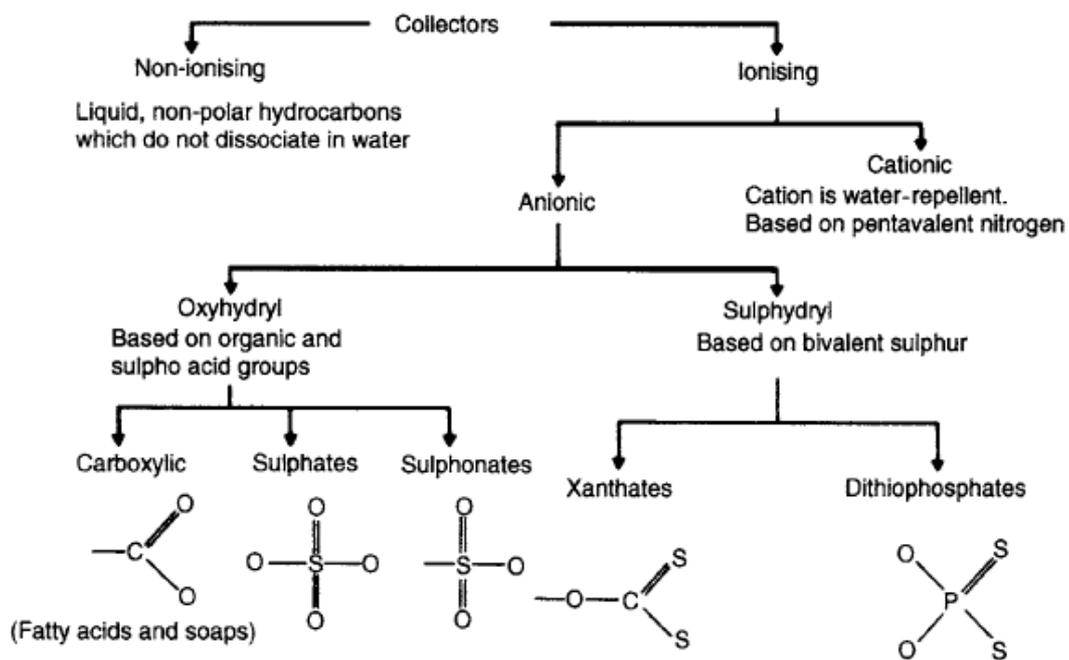


Figura 5 - Classificação dos coletores

Fonte: WILLS E NAPIER-MUNN (2006, p. 271).

Tabela 2 - Principais Coletores de Terras Raras

Fonte: ZHANG et al. (2016, p.20)

Classificação	Coletor	Fórmula Geral
Hidroxamato	C5-9 aquil hidroxamato	RCONHOH
	C7-9 aquil hidroxamato	RCONHOH
	Hidroxamato aromático	C ₆ H ₅ CONHOH
	Ácido hidroxâmico salicílico	C ₆ H ₄ OHCONHOH
	H ₂ O ₅	C ₈ H ₅ NO ₃
Ácido fosfônico	Ácido fosfônico estireno	C ₈ H ₉ O ₃ P
	Aquil fosfato	RH ₂ PO ₄
Carboxilato	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
	Ftalato	C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂
	Sabão de óxido de parafina	

5.2 Espumantes

Os espumantes são compostos superficiais ativos heteropolares cuja presença reduz a tensão superficial da água e estes são adsorvidos na interface entre a bolha de ar e a água, conforme a Figura 6. A presença dos espumantes na fase líquida aumenta a resistência da película das bolhas de ar, e assim proporcionam uma melhor ligação entre as partículas hidrofóbicas e as bolhas. É importante considerar que uma alteração na tensão superficial afeta o tamanho das bolhas de ar. Bulatovic (2014, p. 1) destaca o fato de que a eficiência de alguns espumantes depende do pH em que a polpa se encontra.

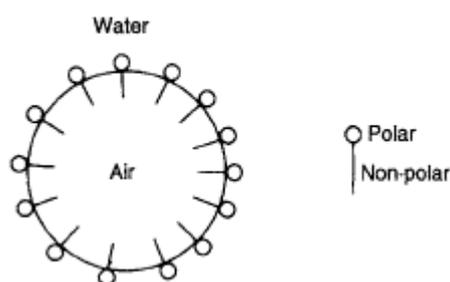


Figura 6 - Ação dos espumantes

Fonte: WILLS E NAPIER-MUNN (2006, p. 277).

Dada a eficiência das espumas a valores de pH distintos, Bulatovic (2014, p.1) classifica os espumantes como ácidos ou neutros. Os espumantes ácidos são assim nomeados dada a sua reduzida capacidade de espumar com um aumento do pH de ácido para alcalino. Eles são formados por dois grupos básicos, os fenóis (cresol, xilenol) e os alquilsulfonatos (surfactantes). Os espumantes neutros, que são os tipos mais importantes, são espumantes cujo desempenho não depende do valor de pH da polpa. Eles são formados pelos grupos álcoois cíclicos, álcoois alifáticos, parafinas alcoxi e glicóis (Bulatovic 2014, p.1).

5.3 Reguladores

Os reguladores têm como principal objetivo modificar a ação do coletor na superfície mineral e conseqüentemente ajustar a seletividade do processo de flotação, assim o coletor somente adsorverá em partículas alvo de recuperação (WILLS; NAPIER-MUNN 2006, p.277). Os reguladores englobam os ativadores, depressores e reguladores de pH. Os ativadores reagem diretamente com a superfície mineral e, proporcionam à esta, condições para a interação com o coletor. Os depressores reduzem as condições de hidrofobização de um específico mineral em relação a um coletor, ou podem tornar a superfície hidrofílica.

Tanto os ativadores como os depressores podem ser compostos inorgânicos ou orgânicos. Por fim, os reguladores de pH têm por objetivo regular a composição iônica da polpa modificando a concentração do íon hidrogênio na polpa. Como consequência, ocorre uma melhor interação do coletor com o mineral escolhido e a interação do coletor com outros minerais indesejáveis é reduzida. Wills e Napier-Munn (2006, p. 278) mencionam que os reguladores de pH podem também ser, ao mesmo tempo, depressores.

Bulatovic (2014, p. 3) pensa que a classificação dos reguladores não acompanha um determinado parâmetro, uma vez que alguns reguladores em determinadas condições podem atuar como depressores, e quando as condições mudam, eles podem atuar como ativadores. Existem outros grupos de reagente que não são incluídos em qualquer grupo de reguladores pelo fato de apresentarem diversas funções. Um exemplo citado pelo autor são os dispersantes adicionados à polpas que contêm lamas e argilas, atuando como meio de limpeza, melhorando a taxa de flotação de minerais específicos e reduzindo o consumo de coletores.

O tipo e as dosagens dos reagentes necessários para o enriquecimento dos minérios de terras raras por flotação variam dependendo do tipo de minério e da rota de beneficiamento selecionada. Abaixo está uma visão geral das propriedades superficiais da bastnaesita, monazita e xenotima, como elas se relacionam à resposta de flotação através de reagentes que são usados atualmente e/ou historicamente em operações industriais e testes.

6. QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

6.1 Dupla Camada Elétrica

No estudo das propriedades de superfície, a dupla camada elétrica governa a adsorção de diversos reagentes de flotação, sendo esses responsáveis pela resposta de flotação de uma determinada espécie mineral. Para a compreensão da adsorção, do mecanismo dos reagentes e da flotação, torna-se fundamental o entendimento da dupla camada elétrica mostrada na Figura 7.

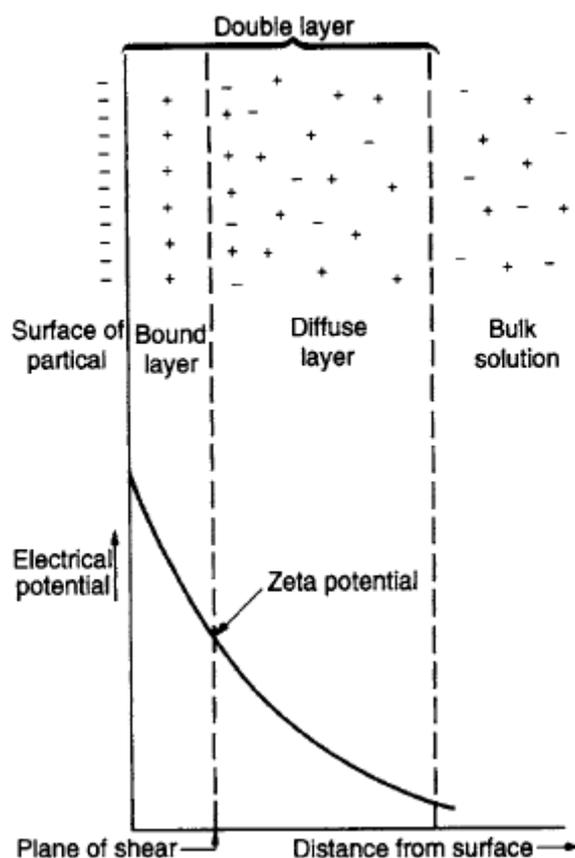


Figura 7 - Dupla camada elétrica

Fonte: WILLS E NAPIER-MUNN (2006, p. 379)

A ilustração dada por Wills e Napier-Munn (2006, p. 379) mostra que a superfície da partícula apresenta uma carga negativa, atraindo assim os íons positivos da solução e formando uma camada de ligação de íons positivos denominada de camada de Stern. Pode também ser observada uma camada difusa de contra-íons cuja concentração diminui com o aumento da distância, até que ocorra um equilíbrio na concentração da solução. As duas camadas de íons próximas à superfície constituem a dupla camada elétrica (DCE).

6.2 Íons Determinantes de Potencial

Cada espécie mineral possui certas espécies iônicas que podem se movimentar livremente entre a fase líquida e a sólida de acordo com as condições eletroquímicas da suspensão. Tais íons são conhecidos como íons determinantes de potencial (idp). De acordo com BALTAR (2008, p.60), o entendimento desses íons para a compreensão da flotação é fundamental uma vez que eles são os responsáveis pela carga elétrica residual e conseqüentemente pelo potencial de superfície. O autor explica que, quando os íons determinantes de potencial neutralizam a carga elétrica da superfície, ela encontra-se no seu ponto de carga zero (PZC). A partir do PCZ pode-se definir as condições em que não existe excesso de carga elétrica na superfície da partícula mineral e seu potencial é igual a zero.

6.3 Potencial Zeta

Quando ocorre a movimentação da partícula no líquido, é gerado um cisalhamento próximo à camada de Stern, que se movimenta juntamente com a partícula, e a camada difusa. Assim, o potencial no plano de cisalhamento é conhecido como potencial zeta (WILLS & NAPIER-MUNN 2006, p. 379). O valor do potencial zeta depende do potencial de superfície e da concentração e carga dos contra-íons. Geralmente, quanto maior a carga e a concentração de contra-íons, menor o potencial zeta. Contudo Wills e Napier-Munn (2006, p. 379) destacam que íons com carga elevada podem causar reversão completa da carga, portanto as doses ótimas de eletrólito são críticas.

Muitos trabalhos científicos notam a influência do pH no potencial zeta. Considerando-se uma solução cujo potencial zeta é negativo, caso álcali seja adicionado à ela, as partículas tenderão a adquirir uma carga mais negativa. Para que a carga seja neutralizada, um ácido deve ser então adicionado à solução. Assim, quando todo o excesso de carga estiver comprimido na camada de Stern, o potencial zeta será nulo, caracterizando-se o ponto isoelétrico (PIE) (WILLS & NAPIER-MUNN 2006, p. 379).

6.4 Ponto Isoelétrico

Uma propriedade utilizada na caracterização da dupla camada elétrica é o ponto isoelétrico (PIE), que é o valor de pH no qual o potencial zeta é igual a zero (JORDENS *et al.*, 2013, p.105). A Figura 8 mostra um gráfico que representa a relação entre o potencial zeta e o pH.

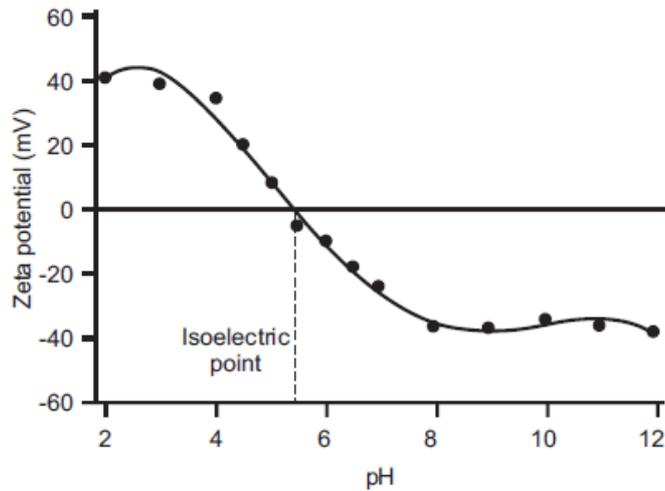


Figura 8 - Relação entre o potencial zeta e o pH

Fonte: MALVERN INSTRUMENTS LTD (2003, p.215)

A compreensão do potencial zeta de um mineral e do PIE, juntamente com o conhecimento quanto ao comportamento de ionização de um coletor para diferentes pHs possibilita prever o mecanismo de adsorção do coletor na superfície mineral. A mudança do PIE na presença de reagentes é importante a fim de compreender a flotação. Além disso, Jordens (*et al.*, 2013, p.105) ressaltam que à partir dos PIEs de diferentes minerais contidos em uma polpa, torna-se possível selecionar os parâmetros de flotação que permitem que um mineral seja separado dos demais.

De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 878), diversos PIEs foram listados para monazita e xenotima. O PIE é muito sensível aos íons determinantes de potencial uma vez que uma variação na composição química da superfície resulta na variação do PIE. A grande variedade de PIE para minerais de terras raras apresentada na literatura pode ser explicada por três motivos principais listados por Chehreh *et al.* (2015, p. 878). O primeiro diz respeito à variação na composição química dos minerais de depósitos distintos, o que resulta na exposição de diferentes quantidades de elementos na superfície da partícula em solução aquosa. O segundo motivo é que existem diferenças na distribuição de impurezas na estrutura cristalina. E por fim, existem diferentes métodos de preparo das amostras minerais, o que resulta em cargas diferentes na interface da partícula. Portanto, existem diversos valores de ponto de carga zero mencionados na literatura para a bastnaesita, monazita e xenotima, conforme as Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 - Principais PCZ na literatura para a bastnaesita

Referências	Ano	PZC da bastnaesita
Smith e Shonnard	1986	4,6
Pavez <i>et al.</i>	1996	4,9
Ren <i>et al.</i>	2000	7,8
Jordens <i>et al.</i>	2013	6,3
Zhou <i>et al.</i>	2014	6,2
Zhang <i>et al.</i>	2014	9,0
Liu <i>et al.</i>	2016	9,0

Tabela 4 - Principais PCZ na literatura para a monazita

Referências	Ano	PZC da monazita
Choi e Whang	1963	3,5
Cheng <i>et al.</i>	1993	5,3
Pavez <i>et al.</i>	1996	5,2
Cheng	2000	7,0
Ren <i>et al.</i>	2000	4,7
Zhang <i>et al.</i>	2013	5,0
Abaka-Wood	2017	6,5
Espiritu e Waters	2017	5,0

Tabela 5 - Principais PCZ na literatura para a xenotima

Referências	Ano	PZC da xenotima
Cheng et al.	1993	3,0
Pereira e Peres	1997	2,3 – 3,0 – 4,5
Cheng	2000	7,0
Zhang <i>et al.</i>	2013	3,0

7. FLOTAÇÃO DA BASTNAESITA

A bastnaesita ocorre muitas vezes com minerais de cálcio e bário, como a barita e a fluorita. De acordo com Zhou *et al.* (2014, p. 139) esses minerais apresentam partículas muito finas que podem constituir minerais de argila. Os autores analisam que apesar da densidade da bastnaesita ser maior do que a de outros minerais, sua flotabilidade e sua densidade relativa encontram-se próximos aos da barita e da fluorita. Tal propriedade afeta drasticamente o processamento da bastnaesita, levando a complicados fluxogramas. Considerando o contexto, a flotação tem sido amplamente aplicada no processamento da bastnaesita devido à possibilidade de processar partículas finas.

7.1 Coletores

Jordens (*et al.*, 2013, p.105) listam os coletores mais comuns utilizados na flotação de bastnaesita, que são hidroxamatos, ácidos graxos, ácidos dicarboxílicos e ácidos fosfóricos. Os ácidos graxos (COOH) são os coletores mais utilizados na flotação de bastnaesita dada a sua disponibilidade no mercado e uso constante na flotação em geral. Apesar deste fato, Pradip e Fuerstenau (1991, p.1) mostram que os ácidos graxos requerem altas temperaturas e altas dosagens de depressor para conseguir uma separação razoável. Contudo, uma pesquisa posterior feita por Zhou *et al.* (2014, p. 139), mostrou que o uso de ácidos graxos pelo método das bolhas reativas oleosas feito em pH 6 na flotação de bastnaesita tem o poder de evitar a flotação em altas temperaturas, reduzir o consumo de coletor e aumentar sua adsorção. O mecanismo de adsorção levantado por Jordens (*et al.*, 2013, p.105) dos coletores de ácidos graxos e hidroxamatos nas superfícies minerais é, provavelmente, a adsorção química, o que pode ser comprovado pelo fato de que os dois tipos de coletores iônicos, representados pelo oleato de sódio ($C_{18}H_{33}NaO_2$) e hidroxamatos, são adsorvidos na bastnaesita em valores de pH onde o potencial zero é negativo.

Melhorias na flotação de bastnaesita foram reportadas com o uso de hidroxamatos (RCONHOH), cujas moléculas se ligam com cátions de terras raras presentes na superfície mineral, formando quelatos estáveis que proporcionam maior estabilidade do que a proporcionada pelos ácidos graxos adsorvidos (JORDENS *et al.* 2013, p. 105). Na superfície mineral, os ácidos hidroxâmicos podem aparecer em uma das duas variedades mostradas na Figura 9, sendo elas respectivamente a hidroxí-amida ou hidroxí-oxima, mas somente a hidroxí-amida pode formar quelatos com cátions metálicos, ou seja, um composto químico constituído por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes dativas a um agente

quelante. Uma vantagem adicional dos ácidos hidroxâmicos citada por Jordens (*et al.*, 2013, p.105) é que eles se interagem com cátions de terras raras na solução formando íons de terras raras hidroxilados que posteriormente são adsorvidos na superfície, ativando-a. O autor ainda explica que a substituição dos ácidos graxos por ácidos hidroxâmicos em Mountain Pass é devido ao fato de que o hidroxamato forma quelatos com os íons de terras raras na bastnaesita com mais facilidade do que os íons de bário e cálcio na barita e na calcita. Por outro lado, a aplicação de ácidos hidroxâmicos na planta de processamento de Bayan Obo foi afetada pela dureza da água e o pH decrescente, uma vez que íons Ca^{2+} e Mg^{2+} consomem o coletor e o excesso de íons H^+ bloqueia a formação de quelatos.

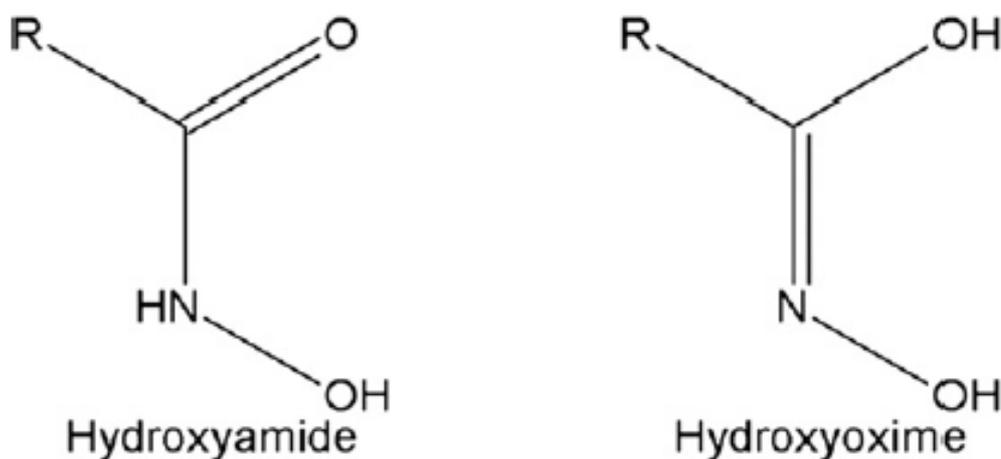


Figura 9 - As duas formas do ácido hidroxamato

Fonte: JORDENS *et al.* (2003, p.105)

Estudos antigos coordenados por Ren *et al.* (1997, p. 1395) mostraram que um coletor gerado com a modificação do ácido hidroxâmico, nomeado MOHA (R-OHCOONH_2), provou ser eficiente nas plantas de flotação de bastnaesita, uma vez que apresentou uma afinidade específica com a superfície Ce (III) da bastnaesita, sendo indicado o pH igual à 8 como o pH ótimo. Portanto, pode-se concluir que de acordo com o histórico de pesquisas, os hidroxamatos apresentam uma maior seletividade que os ácidos graxos para a bastnaesita, mas Liu *et al.* (2016, p. 17) consideram o fato de que eles são limitados pelos custos.

Dado o contexto apresentado, recentes pesquisas têm focado na identificação de coletores de bastnaesita com alta seletividade e baixo custo. Alguns dos investigados foram os ácidos fosfóricos (H_3PO_4), sulfonatos de petróleo e emulsões de coletores (JORDENS *et al.* 2013, p. 106). Liu *et al.* (2016, p. 17) investigaram o uso do lauril fosfato de potássio ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PK}$)

como coletor na flotação de bastnaesita comparando-o ao ácido octil hidroxâmico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CONHOH}$). Como representado na Figura 10, uma excelente recuperação na flotação da bastnaesita é atingida utilizando-se uma baixa concentração de lauril fosfato de potássio de 5×10^{-6} M em um pH de 5,1 em relação à concentração de ácido octil hidroxâmico. A Tabela 6 possui um resumo dos coletores utilizados na flotação da bastnaesita.

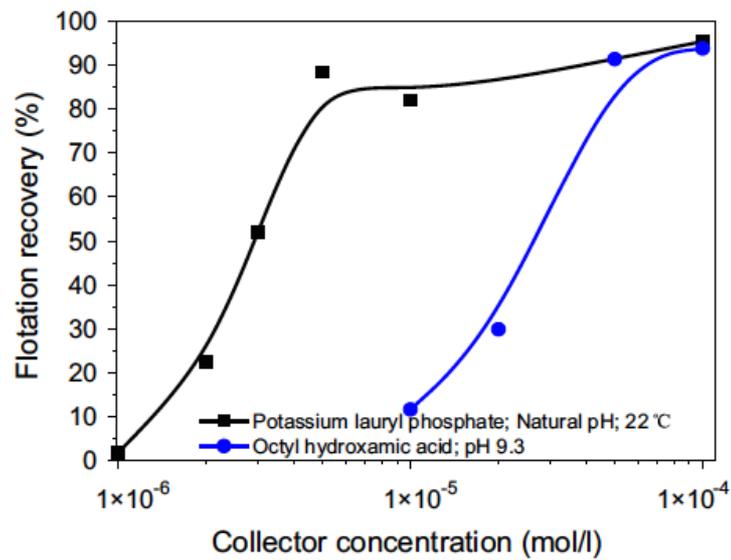


Figura 10 - Comparação da recuperação da micro-flotação entre a solução de lauril fosfato de potássio e a solução de ácido hidroxâmico em função da concentração.

Fonte: LIU *et al.* (2016, p.21)

Tabela 6 - Coletores utilizados na flotação de bastnaesita

Coletor	Estrutura	Vantagem	Desvantagem	Observações
Ácidos graxos	COOH	Disponibilidade no mercado	Requer altas temperaturas e dosagens de depressor	Método das bolhas reativas oleosas
Hidroxamatos	RCONHOH	Formam quelatos estáveis, o que proporciona maior estabilidade	Limitados por seu custo Limitados pela dureza da água: íons Ca^{2+} e Mg^{2+} consomem o coletor	Formam íons de terras raras hidroxilados que são adsorvidos na superfície, ativando-a
Ácido fosfórico	H_3PO_4			
Sulfonato de petróleo	RSO_3^-	Pesquisa em andamento buscando a redução de reagentes e etapa de aquecimento da polpa	-	-
Emulsões de coletores	Amina, ácido graxo, sulfonato de petróleo			
Lauril fosfato de potássio	$C_{12}H_{26}O_4PK$	Baixas dosagens permitem altas recuperações	-	-

7.2 Depressores

A escolha dos depressores depende da composição do depósito de minério e da composição dos minerais de ganga. Os depressores mais comuns utilizados na flotação de bastnaesita são o silicato de sódio (Na_2SiO_3), fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6), sulfonato de lignina (número CAS 8062-15-5) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (JORDENS *et al.* 2013, p. 105). O sulfonato de lignina é aplicado na flotação da planta de Mountain Pass, a fim de deprimir os minerais de ganga calcita e barita, mas Jordens *et al.* (2013, p.107) enfatizam que também pode afetar a bastnaesita. Outro depressor utilizado na flotação de bastnaesita é o carbonato de sódio que regula o fornecimento de íons de carbonato (CO_3^-) que alteram o pH da flotação e as propriedades superficiais da bastnaesita e suas respectivas gangas. Jordens *et al.* (2013, p.107) relatam que enquanto alguns estudos mostraram que a adição de carbonato de sódio aumentou a carga superficial negativa da calcita e da barita, outros mostraram que altas adições fazem com que a carga superficial da calcita e da barita seja positiva a pH 9 enquanto a bastnaesita possui uma carga superficial negativa (PRADIP; FUERSTEAU 1991, p.13). A partir desse efeito, a molécula de sulfonato de lignina carregada negativamente exerce seu papel de depressor através da adsorção nas positivamente carregadas de barita, o que permite uma maior adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície da bastnaesita (PRADIP; FUERSTENAU 1991, p.16). Além disso, Pradip e Fuerstenau (1991, p. 20) destacam que a seletividade do sulfonato de lignina não requer altas temperaturas.

Jordens *et al.* (2013, p.107) citam o uso do fluoreto de sódio (NaF) e do hexafluorsilicato de sódio como depressores de barita e calcita em Mountain Pass. Já em Bayan Obo utiliza-se uma dosagem relativamente grande (25kg/t) de silicato de sódio, uma vez que este deprime os minerais de ferro e silicato presentes no depósito. Após sua adição, é inserido na polpa o ácido hidroxâmico que exerce o papel de coletor dos minerais de terras raras. Os autores também mencionam o uso do silicato de sódio combinado ao alume ou carboximetil celulose (CMC) para reduzir a dosagem necessária para deprimir os minerais de ganga. O metafosfato de sódio (NaO_3P) comprovou ser um depressor eficaz da ganga constituída por calcita em pH levemente alcalino e na presença de ácido hidroxâmico como coletor. A Tabela 7 apresenta os depressores mais comuns utilizados na flotação de bastnaesita.

Tabela 7 - Depressores utilizados na flotação de bastnaesita

Depressor	Estrutura ou nomenclatura	Vantagem	Desvantagem	Observações
Silicato de sódio	Na_2SiO_3	Depressor de minerais de ferro e silicatos	Alta dosagem (25 kg/t)	Uso em Bayan Obo
Fluorsilicato de sódio	Na_2SiF_6	Depressor de calcita e barita	-	Uso em Mountain Pass
Sulfonato de lignina	CAS 8062-15-5	Depressor de calcita e barita Seletividade não afetada por altas temperaturas	Pode afetar a bastnaesita	Uso em Mountain Pass
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Regula o fornecimento de íons de carbonato (CO_3^{2-}) que alteram o pH da flotação	-	-
Fluoreto de sódio	NaF	Depressor de calcita e barita	-	Uso em Mountain Pass
Metafosfato de sódio	NaO_3P	Depressor de calcita em pH levemente alcalino	-	-

7.3 Temperatura

Apesar dos ácidos graxos apresentarem uma vasta aplicação na indústria mineral, a Figura 11 mostra que é necessário ter uma alta temperatura ao longo do processo de flotação para que valores satisfatórios sejam atingidos na recuperação e no teor de OTRs. A alta temperatura se faz necessária para que a solubilidade dos ácidos graxos seja aumentada e assim também seja a sua respectiva adsorção na bastnaesita em relação à ganga. Como pode ser visto na Figura 12, com o aumento de temperatura pode-se ocasionar uma transição do mecanismo de adsorção física para adsorção química, o que explica um aumento da adsorção do coletor. Por outro lado, Jordens *et al.* (2013, p.106) observa que de acordo com estudos passados, se continuar aumentando a temperatura até um dado limite, neste caso 75°C, pode ocorrer a redução da adsorção. Isso pode ser explicado através de uma maior quantidade de coletor adsorvida na ganga, reduzindo assim o teor do concentrado.

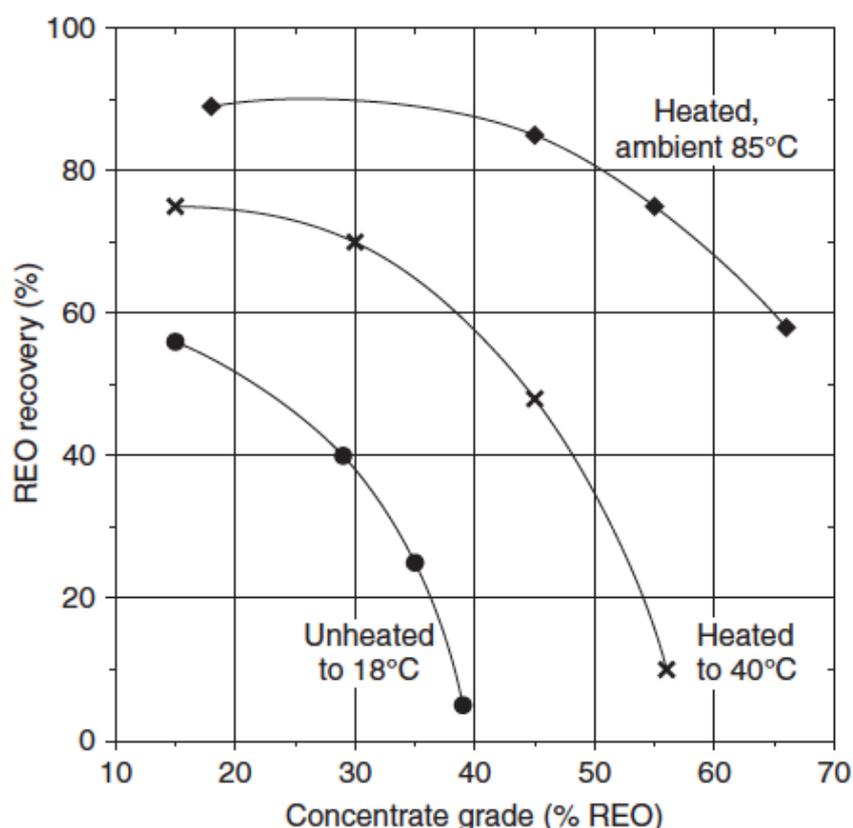


Figura 11 - Efeito da temperatura na flotação da bastnaesita utilizando ácido graxo como coletor

Fonte: BULATOVIC (2010, p.155)

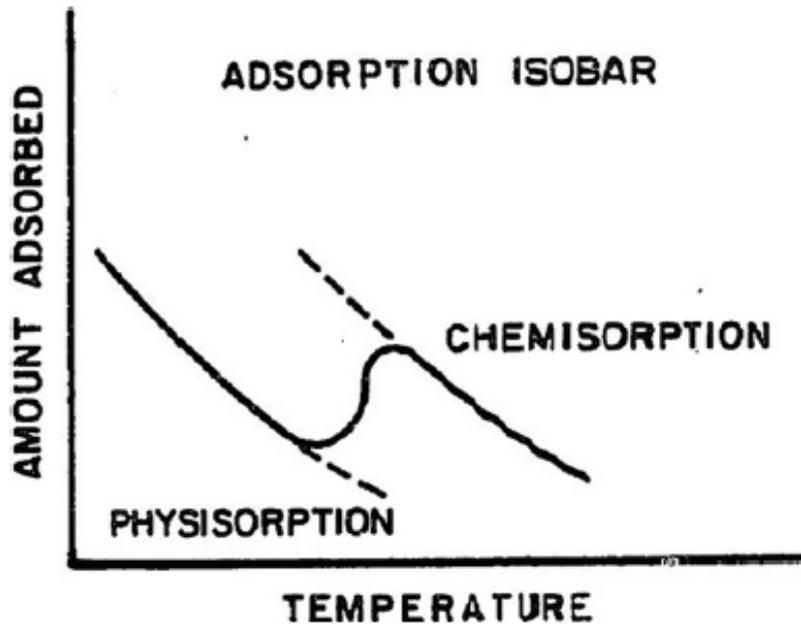


Figura 12 - Relação entre adsorção e temperatura na flotação

Fonte: JORDENS et al. (2013, p.106)

De acordo com um estudo posterior relatado por Jordens *et al.* (2013, p.106), o aumento de temperatura favoreceu também a adsorção do hidroxamato na superfície da bastnaesita em relação à calcita e a barita. Conforme aumentou-se a temperatura de 21°C para 41°C, a diferença entre as energias livres de adsorção, comparando-se a bastnaesita com a barita e calcita, aumentaram.

8. FLOTAÇÃO DA MONAZITA

A flotação da monazita é distinta daquela aplicada à bastnaesita devido à diferente mineralogia dos depósitos em que estes minerais ocorrem, assim como a falta de pesquisas específicas para os minérios de determinado depósito. Os minerais de ganga encontrados junto à monazita incluem a ilmenita, rutilo, quartzo e zircão requerendo reagentes diferentes aos aplicados à bastnaesita.

8.1 Coletores

De acordo com Jordens *et al.* (2013, p. 107), a monazita e a bastnaesita comportam-se similarmente em relação aos coletores utilizados, os ácidos graxos e hidroxamatos, uma vez que a monazita possui os mesmos cátions de terras raras que encontram-se na bastnaesita. O mecanismo dos ácidos graxos e hidroxamatos que atua na superfície da monazita apresenta natureza química assim como o que atua na bastnaesita. Da mesma forma, é notado um aumento de seletividade dos coletores com o aumento de temperatura na flotação da monazita.

O oleato de sódio ($C_{18}H_{33}NaO_2$) na flotação de monazita é reportado em diversos estudos. De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 878), estudos que compararam o oleato de sódio e o ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) como coletores na flotação de monazita mostraram que o oleato de sódio apresentou a maior flotabilidade, ocorrendo a sua adsorção química na superfície da monazita. A adsorção e flotabilidade do oleato de sódio são dependentes do pH. Acima do PZC correspondente à um pH de 5,3 a superfície da monazita é carregada negativamente, o que parece favorecer a adsorção. A flotabilidade máxima da monazita encontra-se entre pH 8,5 e 9 e este fato ocorre devido à presença das espécies $Ce(OH)^{2+}$ e $La(OH)^{2+}$. Bulatovic (2010, p. 153) percebeu que a adsorção do oleato de sódio na monazita aumenta com o pH, indicando assim que a flotação de monazita não ocorre em um pH ácido, enquanto alguns dos minerais de ganga como o pirocloro e o zircão são bem deprimidos em um pH superior a 10 conforme a Figura 13.

Foi analisado o comportamento de diferentes coletores aniônicos aplicados para a monazita dos depósitos de Kerala e Chennai na Índia. Dentre os coletores analisados encontram-se o laurato de sódio ($C_{12}H_{23}O_2Na$), oleato de sódio ($C_{18}H_{33}NaO_2$), Neofat 140 (mistura de ácido oleico e linoleico), Acintol FA1, Acintol FA2 e Acintol FAX (ácidos graxos). De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 878), os acintóis apresentaram melhor

seletividade do que o oleato de sódio. Outra pesquisa comparando os coletores foi feita para a monazita dos depósitos de areia preta de Rosetta, no Egito, utilizando-se diversos coletores catiônicos de amina como a Amine 22, Armac e Armac T. Contudo a flotação direta não foi bem sucedida e as partículas de monazita foram deprimidas com ácido láctico ($C_3H_6O_3$) apresentando uma recuperação de 75,5% e o teor de 70% (BULATOVIC 2000, p.166).

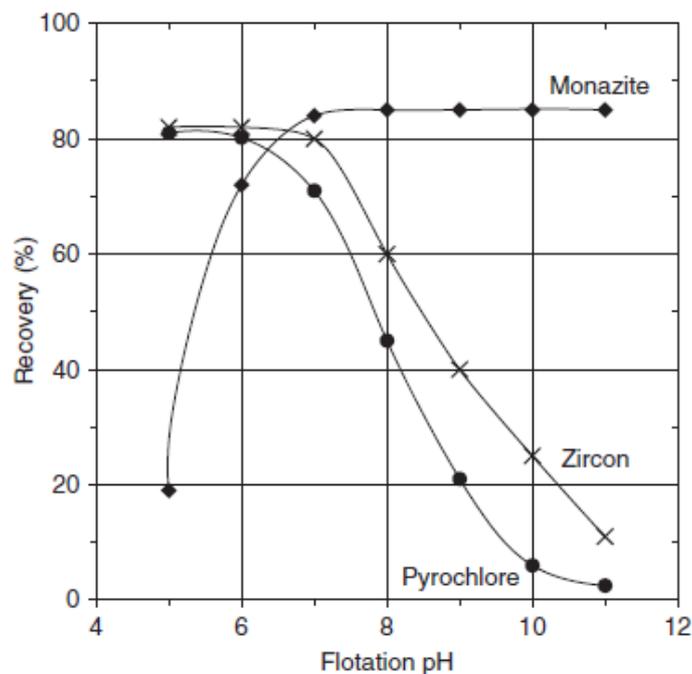


Figura 13 - Efeito do pH na flotação de monazita, pirocloro e zircão

Fonte: BULATOVIC (2010, p.154)

Testes de flotação feitos com a monazita associada à minerais de ferro, em especial a ilmenita, mostraram que os ácidos graxos apresentaram uma baixa seletividade. Pesquisas posteriores buscaram reagentes com maior seletividade, sendo então encontrados os ácidos hidroxâmicos. Chehreh *et al.* (2015, p. 879) explicam que estes são capazes de adsorver através de um complexo metálico estável com cátions de terras raras na superfície dos minerais de terras raras, ocorrendo assim a adsorção química. Acredita-se que os íons hidroxilados $RE(OH)^{+2}$ se adsorvem na superfície e contribuem para a adsorção química.

Chehreh *et al.* (2015, p. 879) citam pesquisas que comparam hidroxamatos entre si ou em relação à outro reagente. Em uma pesquisa foram comparados dois diferentes hidroxamatos, o hidroxamato comercial (Flotisor V3759) e o hidroxamato de octilo de potássio puro ($CH_3(CH_2)_6CONHO-K$). O Flotisor V3759 mostrou-se mais forte, sendo a

faixa de pH entre 3 e 7 indicada como a de melhor flotabilidade. Na flotação da monazita da areia da praia de São Gonçalo do Sapucaí no Brasil, foram comparados as performances dos coletores hidroxamato e oleato de sódio. A seletividade apresentada para o hidroxamato foi maior (PAVEZ *et al.* 1996, 357).

Uma pesquisa recente feita por Azizi *et al.* (2016, p. 86) mostrou a aplicação do di (2-etilhexil) fosfato de tetrabutilamônio (N_{4444})(DEHP), um líquido iônico à temperatura ambiente, como coletor para a flotação de monazita e bastnaesita. Ele foi comparado ao ácido hidroxâmico convencional, e os resultados mostraram que o (N_{4444})(DEHP) possui uma grande influencia coletora e seletiva sobre a bastnaesita e a monazita, apresentando uma baixa afinidade com a calcita, dolomita e quartzo em relação ao ácido hidroxâmico. Medidas de potencial zeta indicaram que com a adição de (N_{4444})(DEHP), as superfícies da bastnaesita e da monazita ficaram negativamente carregadas ao contrário da calcita, o que indica uma adsorção química resultando em grandes interações com os minerais de terras raras.

Dado o contexto dos coletores de monazita, a maioria das pesquisas mostram que a monazita pode ser flotada utilizando-se coletores de ácidos graxos, coletores de hidroxiamida e de hidroxamato cuja faixa de pH seja superior ao PCZ. Dada a carga superficial da monazita, acima do PCZ, a quimiosorção é o mecanismo de adsorção predominante desses coletores na superfície da monazita. A partir das pesquisas apresentadas, os hidroxamatos apresentaram melhor seletividade na flotação enquanto que o oleato de sódio indicou melhor recuperação conforme a Figura 14. A Tabela 8 apresenta um resumo dos coletores utilizados na flotação da monazita.

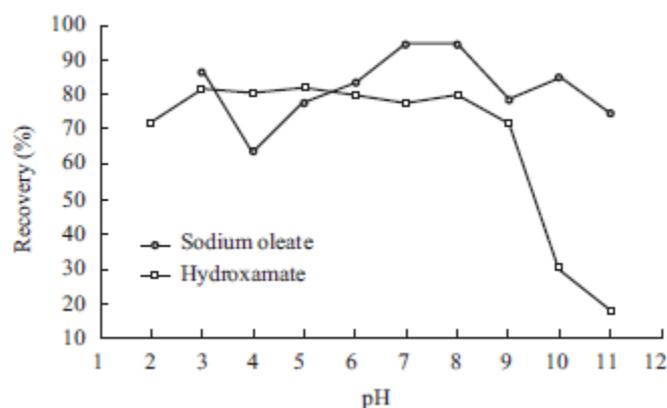


Figura 14 - Uma comparação entre a flotabilidade da monazita dados diferentes coletores em função do pH.

Fonte: CHEHREH *et al.* (2015, p.879)

Tabela 8 – Coletores utilizados na flotação da monazita

Coletor	Estrutura ou nomenclatura	Vantagem	Desvantagem	Observações
Oleato de sódio	$C_{18}H_{33}NaO_2$	Boa flotabilidade, adsorção química na superfície	Depende do pH ($5,3 > \text{pH} > 9$)	-
Ácidos graxos	COOH	Boa seletividade para depósitos da Índia	Seletividade ruim para monazita associada à ilmenita.	Boa seletividade usando Acintol FA1, FA2 e FAX
Ácidos hidroxâmicos	RCONHOH	Adsorvem através de um complexo metálico estável, ocorrendo a adsorção química	Limitados por seu custo	Hidroxamato comercial (Flotisor V3759) apresentou boa flotabilidade (pH 3 – 7)
Di (2-etilhexil) fosfato de tetrabutilamônio	(N4444)(DEHP)	Seletividade sobre a bastnaesita e a monazita, adsorção química	-	-

8.2 Depressores

A flotação da monazita deve ser seletiva, uma vez que suas propriedades de superfície são semelhantes às dos minerais associados, portanto o uso de depressores torna-se essencial (CHEHREH *et al.* 2015, p. 879). De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 879) os depressores mais comuns na flotação de monazita são o sulfeto de sódio, o silicato de sódio e o oxalato de sódio (KUMARI *et al.* 2015, p. 102). O sulfeto de sódio (Na_2S) é aplicado na flotação de sulfetos e óxidos, atuando como depressor na flotação de monazita com ácidos graxos. Resultados na flotação usando o sulfeto de sódio mostraram que quanto maior sua concentração, mais ele deprime o pirocloro e o zircão não afetando a monazita. O sulfeto de sódio ativa a superfície das partículas da monazita dada a adsorção de íons de S^{2-} e SH^- nas superfícies com fosfato, reduzindo as superfícies para a adsorção do coletor. Pesquisas sugerem que os íons SH^- retiram o coletor da superfície dos minerais de ganga.

A flotação da monazita utiliza o silicato de sódio para deprimir minerais que não sejam sulfetos. De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 879) o silicato de eliminou a adsorção do coletor na superfície da monazita. Os autores citaram uma pesquisa em que o uso do Na_2S e do silicato de sódio como depressores e oleato de sódio como coletor, acarretaram em uma melhor recuperação e melhores condições de espuma. Os autores também relataram uma pesquisa onde o silicato de sódio é mais eficiente que o sulfeto de sódio na depressão do zircão e rutilo. Isso acontece porque na presença de oleato e hidroxamato, o sulfeto de sódio deprime um pouco a monazita. Resultados mostraram que o silicato de sódio deprimiu a flotação de minerais de ferro mais do que minerais de fosfato. O silicato de sódio também deprime os silicatos na flotação de monazita. Outros estudos indicaram que o silicato de sódio é muito eficaz na depressão de titânio, zircão e outros minerais de ganga e não é eficaz na flotação da monazita.

O oxalato de sódio pode ser considerado como depressor e ativador na flotação de monazita. Sendo que de acordo com Bulatovic (2010, p. 167), na maior parte das vezes o oxalato de sódio ativa a superfície da monazita quando combinado à um coletor sulfonato. A importância do tempo de condicionamento do oxalato de sódio como depressor de ganga na flotação da monazita pode ser vista na Figura 15.

Por fim, foi também comprovado o uso efetivo de sais metálicos (JORDENS *et al.* 2013, p. 107). Um exemplo é a operação de Baiyunebo na China, onde pequenas dosagens do depressor de alume de potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) juntamente com o coletor ácido benzoico

(C₆H₅COOH) demonstraram ser eficientes na depressão da monazita em um pH 5 sem afetar a flotabilidade da bastnaesita (REN 2000, p. 237).

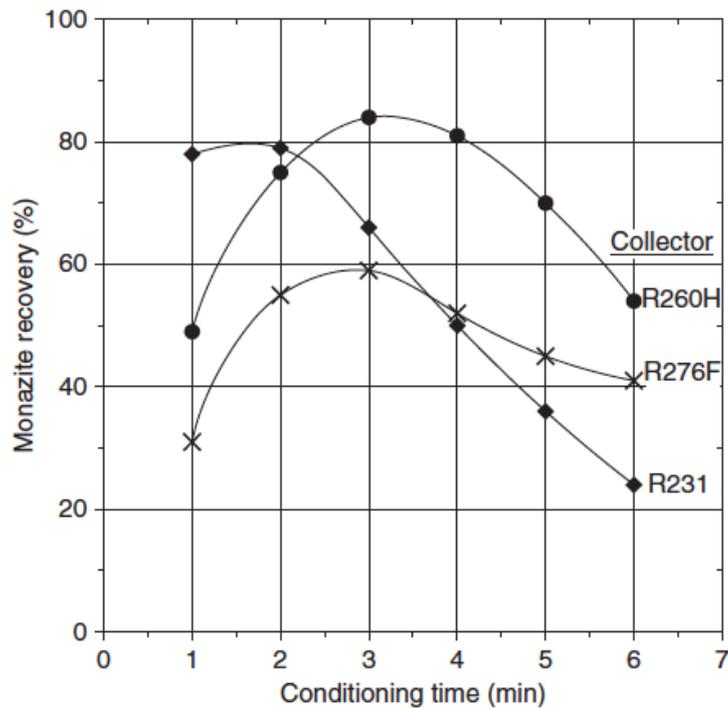


Figura 15 - Efeito do tempo de condicionamento do oxalato de sódio na recuperação da monazita utilizando diferentes coletores.

Fonte: BULATOVIC (2010, p.168)

Considerando todos os efeitos dos depressores mencionados, pode-se concluir que os depressores de óxidos e silicatos, o silicato de sódio e sulfeto de sódio não comprometem significativamente a flotação da monazita na presença de coletores. Por outro lado, estes depressores foram adsorvidos em minerais de ganga como o zircão e rutilo, tornando-os hidrófilos e melhorando a seletividade de flotação da monazita. De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 880), a ótima dosagem de silicato de sódio na presença de distintos coletores (oleato de sódio e hidroxamato) e sob as mesmas condições, indicou uma melhor depressão em minerais de ganga em comparação com a dosagem ideal de sulfeto de sódio, conforme a Figura 16. A Tabela 9 mostra os depressores utilizados na flotação da monazita.

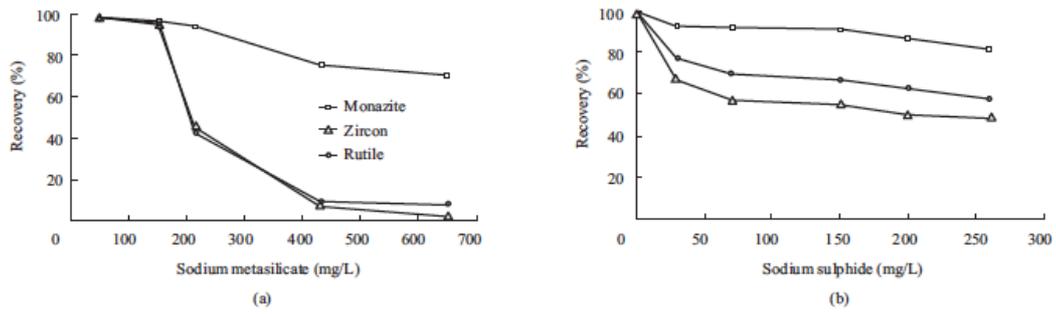


Figura 16 - Flotabilidade da monazita, zircão e rutilo em função de depressores

Fonte: CHEHREH *et al.* (2015, p.880)

Tabela 9 – Depressores utilizados na flotação da monazita

Depressor	Estrutura ou nomenclatura	Vantagem	Desvantagem	Observações
Sulfeto de sódio	Na_2S	Deprime pirocloro e zircão e não afeta a flotação da monazita	Menor depressão em relação ao silicato de sódio	Aplicado na flotação de sulfetos e óxidos
Silicato de sódio	Na_2SiO_3	Boas condições de espuma e recuperação. Supressão da adsorção do coletor na monazita Depressor de zircão e rutilo, minerais de ferro, silicatos e titânio.	-	Aplicado na flotação minerais não sulfetos
Oxalato de sódio	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Depressor e ativador na flotação de monazita	-	-
Alume de potássio	$(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	Depressor da monazita na flotação da bastnaesita	-	pH = 5

8.3 Temperatura

O efeito da temperatura na flotação de monazita foi investigado em diferentes processos. Foi observado na flotação da monazita com ácido oleico na Groenlândia, onde a temperatura da água varia entre 1 e 5 °C, que abaixo de 14 °C a aderência das partículas nas bolhas ocorreu vagarosamente e a recuperação foi reduzida. Outras pesquisas mostraram que permanece constante após 64 °C. Isso pode ser visto aumentando-se concentração de oleato e a temperatura, de 24 para 64 °C, o que reduziu o tempo de retenção da bolha, ou seja, o tempo de permanência das bolhas na coluna. O efeito da temperatura na recuperação da monazita foi estudado na flotação com o hidroxamato H205 como coletor. De acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 880), os resultados demonstraram que no pH entre 8 e 9 um acréscimo de temperatura de 10 para 50 °C causa a redução da recuperação da monazita de 70% para 60%.

Chehreh *et al.* (2015, p. 880) também mencionaram os estudos à respeito do efeito da temperatura na flotação de monazita, zircão e rutilo. Utilizando-se oleato de sódio e metasilicato de sódio em pH 10, um aumento na temperatura de 20 para 70° C fez com que a recuperação aumentasse suavemente, de 1 a 3%. Nas mesmas condições e utilizando-se o hidroxamato comercial, o acréscimo na temperatura reduziu a recuperação da monazita e aumentou suavemente a recuperação do rutilo e do zircão. Por outro lado, uma maior temperatura no condicionamento do hidroxamato de potássio puro, aumentou a recuperação de monazita, e as recuperações de rutilo e zircão permaneceram constantes. Também foi relatado por Chehreh *et al.* (2015, p. 880) que a recuperação da monazita na presença de sulfeto de sódio e dos coletores oleato de sódio e hidroxamato aumentou com o aumento da temperatura. Como pode ser visto na Tabela 10, não existe um parâmetro em comum aplicável à todos os reagentes utilizados na flotação da monazita. Portanto, cada caso deverá ser analisado e considerado. Além disso, nota-se uma ausência na literatura da justificativa do aumento ou redução da recuperação da monazita com o aumento de temperatura e natureza dos reagentes. O entendimento da interação entre eles torna-se necessário para explicar esses fenômenos.

Tabela 10 - Efeito da temperatura na flotação da monazita

Reagente	Temperatura	Efeito
Ácido oleico	< 14°C	Lenta aderência das partículas nas bolhas e menor recuperação
	> 64 °C	Aderência constante de partículas nas bolhas
Oleato	Aumento de 24 para 64°C	Menor tempo de permanência das bolhas na coluna
Hidroxamato H205	Aumento de 10 para 50°C	Menor recuperação da monazita
Hidroxamato de potássio	Aumento	Maior recuperação da monazita
Sulfeto de sódio	Aumento	Aumento da recuperação da monazita
Oleato de sódio	Aumento de 20 para 70°C	Aumento suave da recuperação da monazita

9. FLOTAÇÃO DA XENOTIMA

Com exceção da monazita e bastnaesita, existe uma pesquisa pequena a respeito da flotação de outros minerais que contêm terras raras como a xenotima. A flotação é usada para aumentar a recuperação e o teor da xenotima. O processo de flotação da xenotima ocorre geralmente em duas etapas de acordo com Chehreh *et al.* (2015, p. 881). A primeira consiste na flotação reversa e consequente separação da xenotima e monazita dos minerais de ganga como a ilmenita, o zircão e silicatos. Na segunda etapa é feita uma flotação direta para separar a xenotima da monazita. Diversos coletores são utilizados nessas duas etapas.

9.1 Coletores

Na flotação para a separação da xenotima e monazita dos minerais de ganga, coletores aniônicos apresentaram uma má seletividade, enquanto o coletor anfotérico (F74286) apresentou uma grande seletividade em relação aos silicatos e ilmenita sob condições ácidas onde o pH encontrado foi 4,1 (CHEHREH *et al.* 2015, p. 881).

Um coletor utilizado na flotação da xenotima é o oleato de sódio ($C_{18}H_{33}NaO_2$). Chehreh *et al.* (2015, p. 881) explicam que à medida que a superfície da xenotima é carregada negativamente acima do PCZ dado em pH 3 ocorre a adsorção química do oleato de sódio na sua superfície. A melhor adsorção do coletor é relatada em uma faixa de pH entre 7 e 8, visto que abaixo de 7 a concentração das espécies de oleato ($RCOO^-$, $(RCOO)_2^{2-}$ e $(RCOO)_2H$) são reduzidas e, conseqüentemente, a adsorção do coletor restringida.

Assim como na flotação da monazita, o hidroxamato é usado na flotação da xenotima. Testes mostraram a eficiência do hidroxamato comercial (Flotisor V3759) atingindo uma recuperação de 90% em um pH 10. Ao contrário do oleato de sódio, o hidroxamato torna o potencial zeta da xenotima negativo próximo ou abaixo do pH do PCZ. Assim a adsorção química do hidroxamato na superfície da xenotima é dada em uma faixa de pH entre 2 e 3 (CHEHREH *et al.* 2015, p. 881).

Na segunda fase da flotação, onde a xenotima e a monazita são separadas, pesquisas indicaram que o coletor anfotérico (F74286) foi usado em pH 10,6. Uma outra alternativa de coletores foram os coletores com isoparafinas (C13-14) e dois grupos etoxilados (formados pela mistura de óxido de etileno com álcoois e fenóis). Além disso, uma investigação foi feita com o cloreto de dodecilamônio ($C_{12}H_{28}ClN$), chamado DAC, e o dodecil sulfato de sódio ($NaC_{12}H_{25}SO_4$), o SDS, revelando que a flotabilidade apresenta uma maior amplitude de pH

para o coletor catiônico (DAC) do que para o aniônico (SDS). Considerando-se os PZCs medidos para a monazita e xenotima 5,5 e 7, respectivamente, a separação entre os minerais pode ser dada pela interação eletrostática entre a superfície mineral e os íons coletores, sendo o pH próximo a 7,5 o melhor valor indicado para a separação (CHEHREH *et al.* 2015, p. 881). A Tabela 11 resume os coletores utilizados na flotação da xenotima.

Tabela 11 - Coletores utilizados na flotação da xenotima

Coletor	Estrutura ou nomenclatura	Vantagem	Desvantagem	Observações
Anfotérico	F74286	Grande seletividade em relação aos silicatos e ilmenita	-	pH = 4,1
Oleato de sódio	$C_{18}H_{33}NaO_2$	Adsorção química	-	pH entre 7 e 8
Hidroxamato	Flotisor (V3759)	Alta recuperação (90%)	-	pH=10
Anfotérico	F74286	-	-	pH = 10,6
Cloreto de dodecilamônio	$C_{12}H_{28}ClN$	Flotabilidade em grande amplitude de pH	-	pH próximo a 7,5 melhor para separar monazita e xenotima

9.2 Depressores

Diversos depressores para melhorar o teor e a recuperação da xenotima no processo de flotação foram descritos por Pereira e Peres (1997, p. 1291). Pesquisas registraram o efeito do silicato de sódio (Na_2SiO_3) e do fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_6) para deprimir a ilmenita, cromita, rutilo, zircão e cassiterita juntamente com o uso de ácidos graxos e ésteres de ácido fosfórico. O depressor de silicato de sódio apresentou uma melhor seletividade, sendo esta definida em pH 10. Outros depressores como o sulfonato de lignina, quebracho, amido de milho convencional (RMB), amilopectina (SIGMA) e metasilicato de sódio foram estudados na flotação da xenotima em relação ao zircão. Os resultados obtidos demonstraram que utilizando o hidroxamato como coletor, os depressores quebracho e amilopectina atuaram na xenotima reduzindo a sua recuperação. Diferentemente, conforme observado na Figura 17, o silicato de sódio, o amido e o sulfonato de lignina só foram efetivos no zircão, sendo o silicato de sódio o depressor mais forte que reduziu a recuperação do zircão.

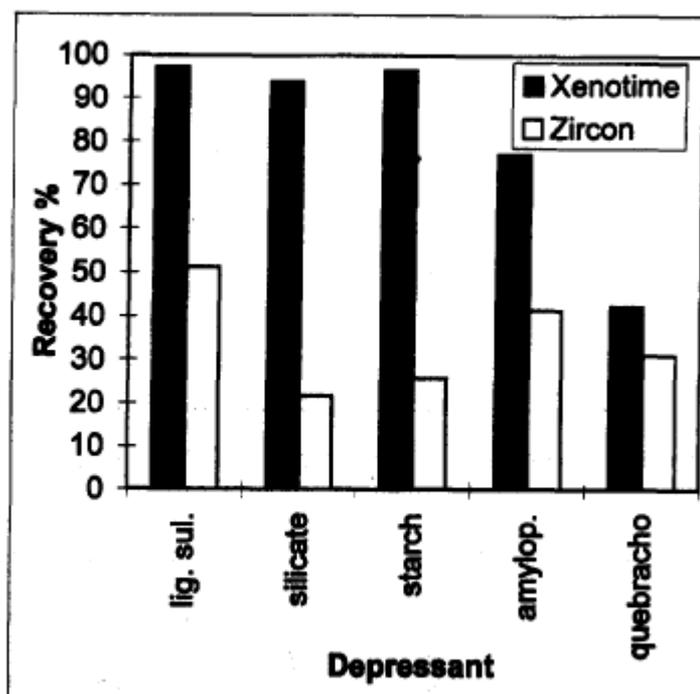


Figura 17 - Flotabilidade da xenotima e do zircão utilizando hidroxamato e depressores.

FONTE: PEREIRA E PERES (1997, p. 1293)

9.3 Temperatura

Pesquisas relatadas por Jordens (*et al.*, 2013, p.109) mostraram a relação da temperatura na flotação de xenotima e monazita. Em uma concentração constante de oleato

de sódio (1×10^{-5} 5), uma variação na temperatura de condicionamento de 24°C para 64°C reduziu o tempo de adesão da bolha na xenotima de 13,9 ms para 10,7 ms, permanecendo constante após atingir 64°C. Maiores concentrações de oleato reduziram o tempo de adesão da bolha para 3,9 ms. Por outro lado, insuficientes adições de fluoreto de sódio fazem com que os tempos de adesão de bolhas aumentem. Chehreh *et al.* (2015, p. 881) concluem que em alguns casos, uma temperatura maior melhora a seletividade, mas em outros casos contribui para a flotabilidade dos minerais de ganga.

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente demanda comercial pelos elementos do grupo lantanídeos tem aumentado consideravelmente as oportunidades para o estudo de novos depósitos minerais de terras raras com nova mineralogia. Conseqüentemente, criou-se uma demanda acadêmica para que o processo de beneficiamento desses minerais seja otimizado e efetivo. O principal processo de separação de minerais de terras raras é a flotação, sendo este um processo complexo. O objetivo desta revisão foi apresentar os aspectos fundamentais da flotação dos principais minerais-minério de ETRs, destacando os reagentes utilizados e os efeitos de diferentes condições de flotação na flotação bastnaesita, monazita e xenotima. Nos últimos anos uma quantidade considerável de pesquisa foi feita sobre a flotação de minerais de terras raras, mas muitas não apresentam descrições detalhadas dos processos ou da composição química e mineralógica dos minérios estudados. Assim, mesmo que amplamente investigado, ainda há grandes oportunidades de futuras pesquisas no processo de flotação de minerais de terras raras.

De acordo com os trabalhos científicos examinados, vários valores de PCZ foram atribuídos à bastnaesita, monazita e xenotima. Pode-se concluir que o principal motivo de existir diferentes PCZ para os três minerais estudados é a variação de sua composição química que reflete na superfície mineral dos mesmos. Vários estudos mostraram que a monazita e a xenotima apresentam valores de PZC dentro da faixa de pH ácido, sendo relatadas faixas de pH entre 3,5 e 7 para a monazita e entre 3 e 7 para a xenotima. Já a bastnaesita apresentou valores de PZC dentro das faixas de pH ácido e básico, variando seu pH entre 4,6 e 9.

A definição do tipo e das concentrações de coletores e depressores deve ser bem feita a fim de otimizar a flotação e reduzir o consumo de reagentes. Na flotação da bastnaesita, os ácidos graxos e os hidroxamatos são os coletores mais comuns citados na literatura. Os ácidos graxos são muito utilizados dada a sua disponibilidade no mercado, mas seu uso é restringido pela necessidade de altas temperaturas e altas dosagens de depressor para conseguir uma boa separação. Melhorias na flotação de bastnaesita foram citadas com o uso de hidroxamatos, que não requerem altas temperaturas. Outros coletores como ácidos dicarboxílicos, ácidos fosfóricos, sulfonatos de petróleo e emulsões de coletores são citados em trabalhos científicos. Já os depressores mais comuns utilizados na flotação de bastnaesita são o silicato de sódio, fluorsilicato de sódio, sulfonato de lignina e carbonato de sódio. O

efeito de temperatura no condicionamento do ácido graxo revelou que, até um dado limite, o aumento da temperatura contribui para a adsorção do coletor.

Assim como na flotação da bastnaesita, a flotação de monazita utiliza ácidos graxos e hidroxamatos como coletores, sendo os últimos mais seletivos. Também é notado um aumento de seletividade dos coletores com o aumento de temperatura na flotação da monazita. Dentre os coletores aplicados na flotação de monazita, o hidroxamato apresentou uma alta seletividade enquanto que o oleato de sódio indicou melhor recuperação. Os depressores mais comuns na flotação de monazita são o sulfeto de sódio, o silicato de sódio e o oxalato de sódio. O primeiro é usado na flotação de sulfetos, enquanto que o silicato de sódio é aplicável na flotação de não sulfetos. Outros trabalhos científicos abordam casos específicos utilizando sais metálicos como depressores. Já o efeito da temperatura na flotação de monazita não segue um parâmetro geral, assim, cada caso deverá ser analisado e avaliado. Nota-se uma ausência na literatura da justificativa do aumento ou redução da recuperação da monazita em função do aumento de temperatura e natureza dos reagentes utilizados na flotação da monazita. A compreensão da interação entre eles torna-se necessária para explicar esses fenômenos.

A flotação da xenotima não tem sido amplamente explorada. O processo de flotação da xenotima ocorre geralmente em duas etapas, sendo a primeira uma flotação reversa para separar a xenotima e a monazita dos minerais de ganga, e a segunda uma flotação direta para separar a xenotima da monazita. Na primeira fase, é indicado o coletor anfotérico, oleato de sódio e hidroxamato, enquanto que na segunda é indicado além do coletor anfotérico, os coletores com isoparafinas, o cloreto de dodecilamônio e o dodecil sulfato de sódio. O cloreto de dodecilamônio apresentou uma maior flotabilidade para uma maior variação de pH do que o dodecil sulfato de sódio. Assim como na flotação de bastnaesita, os depressores silicato de sódio, fluorsilicato de sódio são utilizados na flotação da xenotima, sendo o silicato de sódio aquele que apresenta maior seletividade. Por fim, estudos mostraram que uma temperatura de condicionamento de reagentes maior melhora a seletividade, mas em outros casos contribui para a flotabilidade dos minerais de ganga. A Tabela 12 mostra um comparativo entre os processos flotação dos três minerais.

Dadas as características variáveis dos minérios e depósitos de terras raras, estes devem ser profundamente estudados a fim de desenvolver ou aprimorar rotas e parâmetros do processo de flotação minerais de terras raras. Contudo, ainda existe um conhecimento

acadêmico limitado e baseado em poucos depósitos. À medida que a indústria de processamento de minérios de terras raras cresce para acomodar a demanda comercial, esse déficit de conhecimento terá que ser abordado.

Tabela 12 - Conclusão

Mineral	Coletores principais	Depressor	Temperatura
Bastnaesita	Ácidos graxos Hidroxiatos Outros (ácidos dicarboxílicos, ácidos fosfóricos, sulfonatos de petróleo e emulsões de coletores)	Silicato de sódio, fluorsilicato de sódio, sulfonato de lignina e carbonato de sódio	Até um dado limite, o aumento da temperatura contribui para a adsorção do coletor
Monazita	Ácidos graxos Hidroxiatos (seletividade) Oleato de sódio (recuperação)	Sulfeto de sódio (sulfetos) Silicato de sódio (não sulfetos) Oxalato de sódio	Não segue um parâmetro geral, assim, cada caso deverá ser analisado e avaliado
Xenotima	Coletor anfotérico Oleato de sódio Hidroxiato Cloreto de dodecilamônio	Silicato de sódio Fluorsilicato de sódio Amido	Maior temperatura melhora a seletividade, mas em outros casos contribui para a flotabilidade dos minerais de ganga

11. REFERÊNCIAS

ABAKA-WOOD, G.B; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors. *International Journal of Mineral Processing*, v.158, p. 55-62, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.11.012>

AZIZI, D.; LARACHI, F.; LATIFI, M. Ionic-liquid collectors for rare-earth minerals flotation - Case of tetrabutylammonium bis(2-ethylhexyl)-phosphate for monazite and bastnaite recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 506, p. 74–86, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.011>

BALTAR, C.A.M. *Flotação no Tratamento de Minérios*. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

BENVENUTO, M. A. *Industrial Inorganic Chemistry*. 1 ed. Detroit, USA: De Gruyter, 2015. Disponível em:

https://content.knovel.com/content/pdf/9461/30328_15.pdf?ekey=f2jNG5mgeaTzH-mkCjdDzmlf471po55NW1zsIuUVF4EnY#page=2

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. *Rare Earth Elements. Relatório*, 2011. Disponível em: <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638>

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>

BULATOVIC, S. M. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. Peterborough, Ontario, Canada: Elsevier Science & Technology Books, 2014. v. 3.

CASTOR, S.B., HENDRICK, J. B. Rare Earth Elements. *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. 7th. ed. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2006. p. 769–792.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, Frances. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, v. 8, n. 5, p. 333–340, 2012.

CHEHREH, C. S.; HART, B.; XIA, L. A TOF-SIMS surface chemical analytical study of rare earth element minerals from micro-flotation tests products. *Minerals*

Engineering, v. 45, p. 32–40, 2013. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.01.011>.

CHEHREH, C. S.; RUDOLPH, M.; LEISTNER, T.; GUTZMER, J.; PEUKER, U. A. A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 25, n. 6, p. 877–883, 2015. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095268615001482>

CHENG, T.W.; HOLTHAM, P.N.; TRAN, T. Froth flotation of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, v.6, n.4, p. 341-351, 1993. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90014-E](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90014-E)

CHENG, T.W. The point of zero charge of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, v.13, n.1, p. 105-109, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00153-3)

CHOI, H. S.; WHANG, K.U. Mechanism of collector adsorption on monazite. *Journal of the Korean Chemical Society*, v. 7, n. 2, p. 91-95, 1963. Disponível em:

http://koreascience.or.kr/search/articlepdf_ocean.jsp?admNo=JCGMDC_1963_v7n2_91

DARLING, P. *SME Engineering Handbook*, 3 ed. Estados Unidos: Society For Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2011. Disponível em:

<https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpSMEMEH5>

ENGHAG, P. *Encyclopedia of the Elements*. 1. ed. Stockholm, Sweden: Wiley, 2004.

ESPIRITU, E.R.L.; WATERS, K.E. Flotation studies of monazite and dolomite. *Minerals Engineering*, 2017. No prelo. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.010>

GUPTA, C. K. K.; KRISHNAMURTHY, N. *Extractive metallurgy of rare earths*. 1. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1992. v. 37. Disponível em:

http://vector.umd.edu/images/links/Extractive_Metallurgy_of_Rare_Earths_Gupta.pdf

HATCH, G. P. Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements*, Québec, Outubro de 2012, v. 8, n.5, p. 341 – 346. Disponível em:

<http://elements.geoscienceworld.org/content/8/5/341>

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology. *United States Geological Survey Fact Sheet*, v. 87, p. 4, 2002. Disponível em: <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, v. 41, p. 97–114, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.

KUMARI, A.; PANDA, R.; JHA, M. K.; KUMAR, J.; LEE, J.Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering*, v. 79, p. 102–115, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.05.003>.

LIU, W.; WANG, X.; WANG, Z.; MILLER, J.D. Flotation chemistry features in bastnaesite flotation with potassium lauryl phosphate. *Minerals Engineering*, v. 85, p. 17–22, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.10.010>.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; MERCIER, T. L.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. *Rare Earths - Science, Technology, Production and Use*, 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2015. Disponível em: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRESTPU01/rare-earths-science-technology/rare-earths-science-technology>

MALVERN INSTRUMENTS LTD. *ZetaSizer Nano Series User Manual*, 1 ed. Worcestershire, 2003. Disponível em: http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf

OLIVEIRA, M. L. M.; LUZ, J. A. M.; LACERDA, C. M. M. *Espessamento e filtragem*. Ouro Preto: Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, 2004, p. 122. Disponível em: https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/apostila_ufop.pdf

PAVEZ, O.; BRANDAO, P. R. G.; PERES, A. E. C. Adsorption of oleate and octyl-hydroxamate on to rare-earths minerals. *Minerals Engineering*, v. 9, n. 3, p. 357–366, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0892687596000209>.

PELLANT, Chris. *Rocks and Minerals*, 2 ed. London: DK Handbooks, 2000.

PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C. Flotation concentration of a xenotime pre-concentrate. *Minerals Engineering*, v. 10, n. 11, p. 1291–1295, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687597001155>.

PRADIP; FUERSTENAU, D. W. The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. *International Journal of Mineral Processing*, v. 32, n. 1–2, p. 1–22, 1991. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030175169190016C>.

REN, J.; LU, S; SONG, S; NIU, J. A new collector for rare earth mineral flotation. *Minerals Engineering*, v. 10, n. 12, p. 1395–1404, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687597001295>.

REN, J.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A.; LU, S. Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant. *International Journal of Mineral Processing*. v. 59, n. 3, p. 237-249, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00075-7)

SATUR, J. V. ; CALABIA, B. P. ; HOSHINO, M.; MORITA, S.; SEO, Y.; KON, Y.; TAKAGI, T.; WATANABE, Y.; MUTELE, L.; FOYA, S. Flotation of rare earth minerals from silicate-hematite ore using tall oil fatty acid collector. *Minerals Engineering*, Janeiro de 2016, v. 89, p.52–62. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.004>.

SMITH, R.W.; SHONNARD, D. Electrokinetic study of the role of modifying agents in flotation of salt-type minerals. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 32, n. 5, 1986. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690320519/abstract>

UNITED STATES 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.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries 2015. Relatório*. Reston, VA: 2015. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>

VIERA, E. V.; LINS, F. F. *Concentração de Minérios de Terras-Raras: uma revisão*. 73 ed. Rio de Janeiro: CETEM, 1997. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-73.pdf

VONCKEN, J.H.L. *The Rare Earth Elements: An Introduction*, 1 ed. Delft: Springer, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-26809-5>

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T. *Wills' Mineral Processing Technology*, 1 ed. Queensland: Elsevier Science & Technology Books, 2006.

XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, v. 56, p. 10–28, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*, 1 ed. Saskatoon, Canada: Springer, 2016. Disponível em: <http://www.springer.com/it/book/9783319282336>

ZHANG, X.; DU, H.; WANG, X.; MILLER, J.D. Surface chemistry considerations in the flotation of rare-earth and other semisoluble salt minerals. *Minerals and Metallurgical Processing*, v. 30, n.1, p. 24-37, 2013.

ZHANG, X.; DU, H.; WANG, X.; MILLER, J.D. Surface chemistry aspects of bastnaesite flotation with octyl hydroxamate. *International Journal of Mineral Processing*, v. 133, p. 29-38. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.08.009>

ZHOU, F.; WANG, L.; XU, Z.; LIU, Q.; DENG, M.; CHI, R. Application of reactive oily bubbles to bastnaesite flotation. *Minerals Engineering*, v. 64, p. 139–145, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.022>.