

2ª Edição revisada e ampliada

EDITORES: ADÃO BENVINDO DA LUZ & FERNANDO A. FREITAS LINS

ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

usos e especificações



SUMÁRIO

PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

01. PANORAMA DAS ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL 3
Fernando A. Freitas Lins

02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: 25
DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO
Renato R. Ciminelli

PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

03. AGALMATOLITO 69
Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins

04. AMIANTO 79
Normando Claudino Moreira de Queiroga, William Bretas Linares, Joselito Dasio da Silva e Adão Benvindo da Luz

05. AREIA INDUSTRIAL 103
Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins

06. AGROMINERAIS - ENXOFRE 125
Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja (in memoriam) e Fernando A. Freitas Lins

07. AGROMINERAIS - FOSFATO 141
Francisco E. Lápido Loureiro, Marisa Bezerra de Mello Monte e Marisa Nascimento

08. AGROMINERAIS - POTÁSSIO 175
Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lápido Loureiro

09. AGROMINERAIS - ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTES MINERAIS 205
ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA
Éder de Souza Martins, Claudinei Gouveia de Oliveira, Álvaro Vilela de Resende e Marcello Silvino Ferreira de Matos

10. ARGILA - ATAPULGITA E SEPIOLITA 223
Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida

11. ARGILA - BENTONITA 239
Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira

12. ARGILA - CAULIM	255
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho, Luis Carlos Bertolino e Rosa Bernstein Scorzelli</i>	
13. BARITA	295
<i>Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
14. BAUXITA	311
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
15. BERILO	339
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
16. CALCÁRIO E DOLOMITO	363
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
17. CIANITA REFRACTÁRIA	389
<i>Caroline Meira Lopes de Castro Joffily e Claudinei Gouveia de Oliveira</i>	
18. CROMITA	403
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
19. DIAMANTE	427
<i>Mario Jorge Costa e Adão Benvindo da Luz</i>	
20. DIATOMITA	451
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
21. FELDSPATO	467
<i>Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins e José Mario Coelho</i>	
22. FLUORITA	487
<i>João Alves Sampaio, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Mônica Calixto de Andrade</i>	
23. GIPSITA	505
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvindo da Luz</i>	
24. GRAFITA	527
<i>João Alves Sampaio, Paulo Fernando Almeida Braga e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
25. HALITA	551
<i>Paulo Roberto Cabral de Melo, Renato Senna de Carvalho e Dorival de Carvalho Pinto</i>	

26. LÍTIÓ	585
<i>Paulo Fernando Almeida Braga e João Alves Sampaio</i>	
27. MAGNESITA	605
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
28. MANGANÊS	633
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
29. MICA	649
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Patrícia Maria Tenório Cavalcante</i>	
30. NEFELINA SIENITO	663
<i>João Alves Sampaio, Sílvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga</i>	
31. QUARTZO	681
<i>Pedro Luiz Guzzo</i>	
32. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	723
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Alberto Buoso</i>	
33. RMIS: ARGILA PARA CERÂMICA VERMELHA	747
<i>Marsis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
34. RMIS: ARGILA PLÁSTICA PARA CERÂMICA BRANCA	771
<i>José Francisco Mariano Motta, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Marcelo Soares Bezerra, Marsis Cabral Júnior e José Mario Coelho</i>	
35. TALCO	793
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
36. TERRAS-RARAS	817
<i>Simon Rosental</i>	
37. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	841
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Dorival de Carvalho Pinto</i>	
38. VERMICULITA	865
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	
39. ZEOLITAS NATURAIS	889
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
40. ZIRCONITA	917
<i>Luiz Carlos Bertolino, Nely Palermo, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	

PARTE III: OS MINERAIS E O MEIO AMBIENTE

41. MINERAIS APLICADOS À TECNOLOGIA AMBIENTAL: MINERAIS VERDES 933
Silvia Cristina Alves França, José Fernandes de Oliveira Ugarte e Adriana de A. Soeiro da Silva
42. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL A POEIRAS DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS 961
Zuleica Carmen Castilhos, Reiner Neumann e Olívia Bezerra

GLOSSÁRIO

CAPÍTULO 36

Terras Raras

Simon Rosental¹

1. INTRODUÇÃO

São denominadas Terras Raras o conjunto de 15 elementos químicos constituídos pela família dos lantanídeos mais o ítrio. Os elementos são os seguintes:

Leves: lantânio, cério, praseodímio e neodímio;

Médios: samário, európio e gadolínio;

Pesados: térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.

Alguns autores incluem o escândio e o promécio, sendo que este ocorre na natureza apenas em traços nos minerais de urânio, como consequência da fissão espontânea do ²³⁸U.

As terras raras não são nem “terras” e muito menos “raras”. Pelo contrário, atualmente as reservas são bastante abundantes. A título de exemplo, o túlio, o elemento menos abundante, é tão comum como o bismuto e mais comum do que arsênio, cádmio, mercúrio e selênio. Estes elementos são encontrados na natureza em vários tipos de minerais, sendo que as principais fontes são bastnaesita, *ion adsorption clays*, monazita, xenotima e apatita. No Brasil, o mineral utilizado industrialmente é a monazita.

No que se refere a conteúdo tecnológico e valor agregado, tem-se a ordem seguinte:

- | | |
|--|---|
| (i) Mineral carreador de terras raras; | (iii) Óxidos individuais em elevados graus de pureza; |
| (ii) Concentradores químicos; | (iv) Metais e ligas metálicas. |

¹ Engº Químico, Universidade do Brasil; ex-Diretor Industrial da NUCLEMON; ex-Consultor da INB.

A produção mineral de terras raras, em torno de 95 mil t em 2003, é liderada pela China, com 95%; seguida pela Índia com 3%. Os EUA suspenderam a produção de concentrados de bastnaesita em 2003, na sua usina de Mountain Pass, na Califórnia. Continuam, no entanto, um importante exportador e consumidor; com valor estimado do consumo interno de terras raras refinadas alcançando US\$ 1 bilhão (USGS, 2004).

O Brasil, em 2003, gastou com importação cerca de US\$ 7 milhões (Silva, 2004), dos quais a maior parte de baixo conteúdo tecnológico e valor agregado. Sua produção de monazita está temporariamente suspensa e a de compostos químicos foi reiniciada em 2004, em Caldas-MG. O Brasil, todavia, já foi no passado um importante produtor mundial.

O início da produção de terras raras no Brasil ocorreu no final da década de 1940. A produção de compostos de terras raras teve início com a USAM – Usina Santo Amaro, pertencente à ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas S/A, localizada na cidade de São Paulo, a partir da monazita, produzida na UPRA – Usina de Praia, pertencente à SULBA – Sociedade Comercial de Minérios LTDA localizada em Buena, no município de São Francisco de Itabapoana, no norte do Estado do Rio de Janeiro, ambas empresas privadas.

Em 1960, devido à presença de urânio e tório na monazita, ocorreu a estatização da SULBA, sendo suas atividades assumidas pela CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. No mesmo ato, a CNEN assume parte da ORQUIMA (TQM – Tratamento Químico da Monazita). A implantação e operação do TQM se deram dentro dos melhores padrões tecnológicos, em nível mundial, com a fabricação de produtos de alta qualidade e grande ênfase na área de pesquisa e desenvolvimento, apresentando resultados práticos importantes, com a colocação no mercado de novos produtos.

Ao longo dos anos, a USAM passou por fases com características bem distintas, que explicam os motivos pelos quais o Brasil perdeu o “bonde da história”, no que se refere a terras raras, consideradas entre os “materiais da terceira onda” por suas aplicações em produtos de alta tecnologia. Trata-se de um *case study* muito interessante, raro, de domínio de tecnologia e retrocesso. Todavia, é perfeitamente possível recuperar o tempo perdido, em função dos esforços mais recentes. Achamos pertinente registrar como Apêndice a este capítulo a cronologia dos eventos históricos relacionados a terras raras no Brasil, para que as novas gerações conheçam o que ocorreu.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

As terras raras são encontradas em uma quantidade apreciável de minerais, sendo os mais importantes, no mundo, bastnaesita, monazita, *ion adsorption clays*, xenotima e apatita.

A história das terras raras no Brasil confunde-se com a utilização da monazita. Este mineral é normalmente encontrado em *placers* marinhos, tais como areias de praia, paleopraia (sob a forma de cordões, paralelos às praias atuais, distantes a centenas de metros destas, onde eram praias há milhões de anos), e deltas de rios. Vem associado a outros minerais pesados, sendo os de valor comercial a ilmenita, a zirconita e o rutilo, os quais, juntamente com a monazita, são chamados minerais pesados úteis (Figura 1).

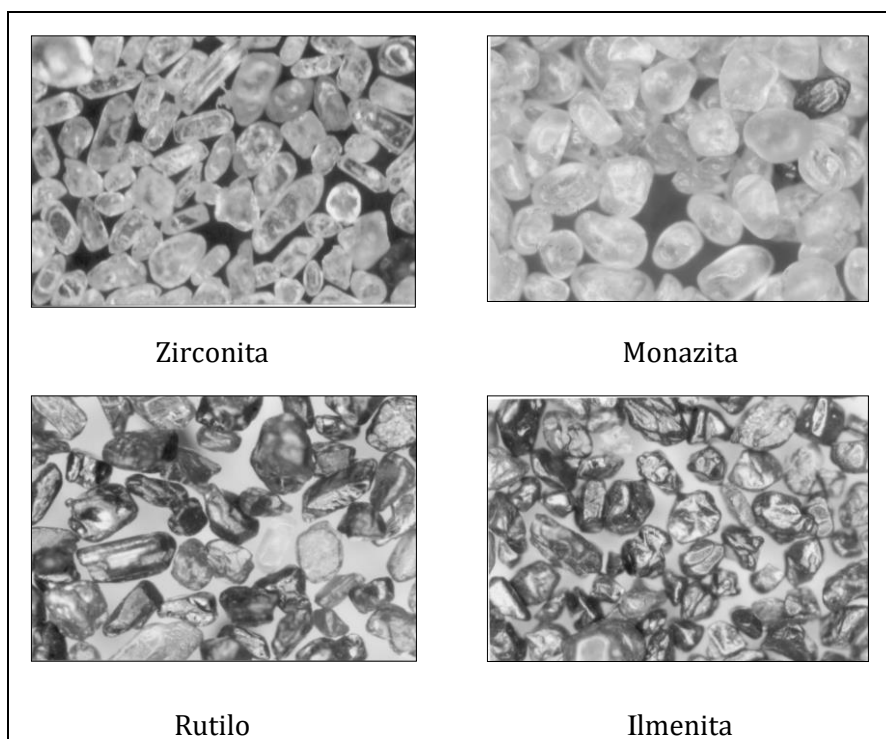


Figura 1 – Amostras de monazita, ilmenita, zirconita e rutilo (aumento 50 X).

A monazita é um fosfato de terras raras, contendo tório e urânio. O mineral é monoclinico, tem massa específica de $5,0 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente de $3,0 \text{ g/cm}^3$, dureza entre 5,0 e 5,5 graus Mohs e a cor é marrom, variando de amarela a avermelhada, mas podendo ser ocasionalmente esverdeada. É obtido

normalmente em concentrados com pureza de 90 a 95% e granulometria de 42 a 200 malhas Tyler. A composição química típica da monazita é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da monazita e distribuição aproximada dos elementos de terras raras.

Composição química		Distribuição dos elementos de Tr.	
Tr ₂ O ₃	57 - 62%	La ₂ O ₃	23%
ThO ₂	5,0 - 6,0%	CeO ₂	45%
U ₃ O ₈	0,2 - 0,3%	Pr ₆ O ₁₁	4,5%
P ₂ O ₅	26 - 28%	Nd ₂ O ₃	17%
SiO ₂	0,1 - 0,3%	Sm ₂ O ₃	3%
ZrO ₂	0,2 - 0,5%	Gd ₂ O ₃	2%
TiO ₂	0,2 - 0,5%	Tb ₄ O ₇	0,1%
Fe ₂ O ₃	0,2 - 0,5%	Dy ₂ O ₃	1%
Al ₂ O ₃	0,1 - 0,3%	Ho ₂ O ₃	0,5%
CaO	0,3 - 0,8%	Er ₂ O ₃	0,2%
PbO	0,1 - 0,2%	Yb ₂ O ₃	< 0,1%
Insolúveis	5,0 - 9,0%	Eu ₂ O ₃	0,04%
Tr - Terras raras totais		Y ₂ O ₃	2%

A ORQUIMA/NUCLEMON/INB explorou, durante décadas, as reservas localizadas no norte do Estado do Rio de Janeiro, sul do Estado do Espírito Santo e sul do Estado da Bahia. Atualmente a INB continua operando em Buena (RJ).

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Para um melhor entendimento acerca da obtenção e processamento da monazita no Brasil, alguns aspectos relevantes devem ser considerados:

- (i) o único meio de utilização da monazita é mediante sua abertura química e obtenção de diversos compostos dos elementos que a compõem; Portanto, a primeira etapa do processamento compreende a lavra e demais beneficiamentos físicos, etapa esta denominada Tratamento Físico de Minérios - TFM. Desta etapa resulta a produção de quatro “minerais pesados úteis”, a saber: zirconita, ilmenita e rutilo, para comercialização, e a monazita para posterior abertura química;

- (ii) a etapa subsequente é a abertura química da monazita para a produção de diversos compostos de terras raras. Esta etapa é conhecida como Tratamento Químico da Monazita – TQM;
- (iii) a etapa seguinte é a Pesquisa e Desenvolvimento, buscando produtos cada vez mais puros com elevado conteúdo tecnológico e valor agregado;
- (iv) no Brasil, a expressão “terras raras” está intimamente vinculada ao nome Nuclemon e, para os mais velhos, ao nome ORQUIMA. Mudaram os nomes das empresas, mudou a mentalidade administrativa, embora as unidades industriais permanecessem as mesmas ao longo do tempo;
- (v) com a cronologia de denominação ORQUIMA > NUCLEMON > INB, essa empresa foi e ainda é a única produtora de compostos de terras raras no Brasil.

1ª Etapa: Tratamento Físico de Minérios – TFM

No período que compreende o início das atividades de Buena no final da década de 1940, até a paralisação temporária das atividades industriais em julho de 1992, as etapas do processo de tratamento físico de minérios eram as seguintes:

Lavra - Em jazidas localizadas no norte do Estado do Rio de Janeiro e sul do Estado do Espírito Santo, para a obtenção do minério. No sul do Estado da Bahia, em um determinado período a exploração foi terceirizada. O primeiro passo é a remoção da camada orgânica superficial que é armazenada para posterior recolocação em seu local de origem. Em seguida ocorre a decapagem para que se tenha acesso ao minério. Por fim, o minério é retirado e enviado à unidade subsequente por intermédio de caminhões caçamba;

UBP – Unidade de Beneficiamento Primário - Concentração hidrogravimétrica com utilização de espirais de Humphrey, para separação do cmp – concentrado de minerais pesados (monazita + ilmenita + zirconita + rutilo) do estéril, sendo que este retorna à jazida para a obturação da cava e reconstituição do terreno. Devido às características do minério, bem como da modalidade de lavra e beneficiamento primário, não há ocorrência de impacto ambiental. O terreno lavrado é devolvido ao superficiário exatamente nas mesmas condições em que foi arrendado;

UBS – Unidade de Beneficiamento Secundário - Para separação dos minerais pesados úteis por processos físicos conjugados (eletrostático, magnético e gravítico) obtendo-se a ilmenita para venda e concentrados de monazita, zirconita e rutilo;

UBT – Unidade de Beneficiamento Terciário - Para a complementação da purificação dos concentrados de monazita, zirconita e rutilo, também por processos físicos conjugados (eletrostático, magnético e gravítico), sendo a monazita destinada à abertura química e a zirconita e o rutilo para venda. Esta unidade era localizada em São Paulo, na USAM.

A retomada das atividades da UPRA em Buena, em 1995/1996, caracterizou-se pelos seguintes aspectos:

- (i) Decisão para a retomada com base em estudo de viabilidade;
- (ii) Introdução de evoluções tecnológicas, com investimentos para melhorias e otimizações operacionais;
- (iii) Modernização das unidades: primeiramente ocorreu a substituição de 10 eletrostáticas obsoletas, no início do fluxograma, por três eletrostáticas modernas, já conferindo melhor desempenho. Concomitantemente, foi instalada separador eletrostático de placas para complementação da purificação da zirconita e do rutilo;
- (iv) Otimização das unidades: com a fábrica já em operação, o fluxograma do processo foi significativamente alterado, pela introdução, no início do processo, de separadores magnéticos de última geração, de tambor e de rolos de ímãs permanentes de terras raras (neodímio/ferro/boro), acarretando a elevação das recuperações dos minerais pesados úteis, na INB.Buena. Anteriormente, desde o início das atividades em Buena, o fluxograma iniciava com a passagem do cmp por eletrostáticas, separando a fração condutora (ilmenita + rutilo) da não condutora (monazita + zirconita). Cada uma dessas frações passava por conjuntos de magnéticas, separando o rutilo da ilmenita e a zirconita da monazita. Portanto, quando da otimização, foi alterada a concepção do fluxograma operacional, com a separação magnética precedendo a eletrostática (Figura 2). Este tipo de separação é possível devido às seguintes características dos minerais:

condutores: ilmenita e rutilo;

não condutores: monazita e zirconita

magnéticas: ilmenita e monazita

não magnéticas: zirconita e rutilo.

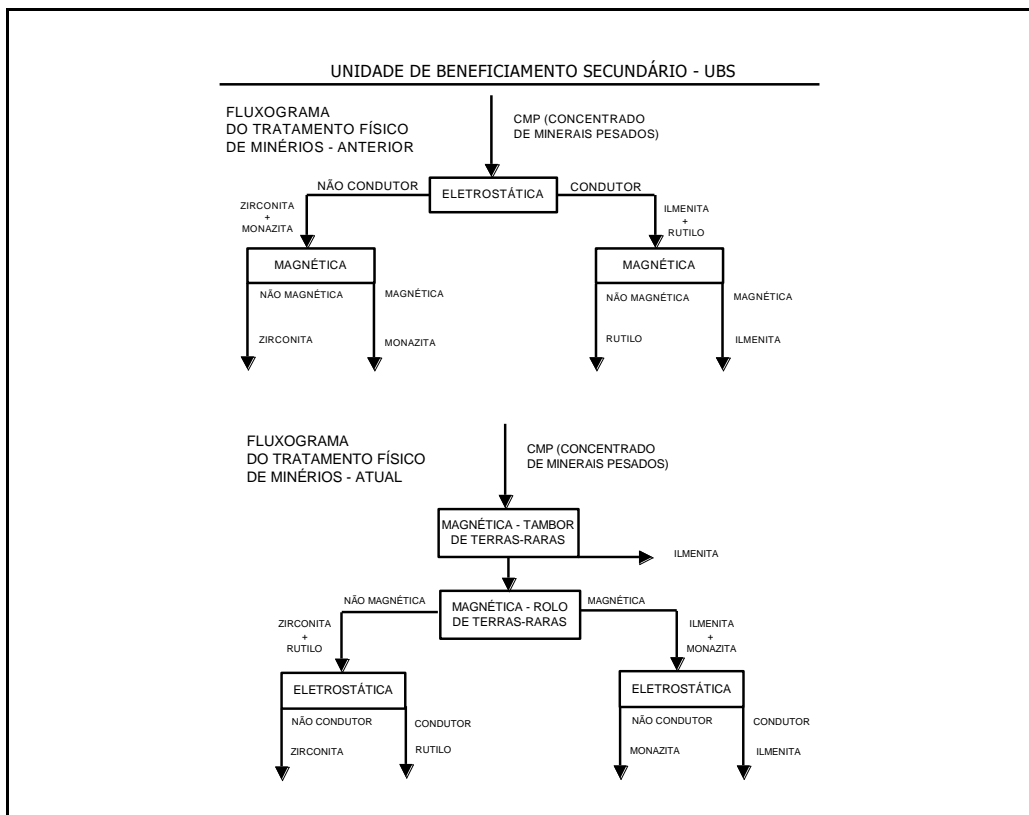


Figura 2 – Diagrama da Unidade de Beneficiamento Secundário –UBS de concentração de areias monazíticas na INB em Buena (RJ): fluxograma anterior e atual.

- (i) Elevação da vida útil das jazidas, devido a elevação das recuperações. Até 1992, as recuperações médias eram as seguintes: ilmenita, 78%; monazita, 58%; zirconita, 40%; e rutilo, entre 20 e 25%. Após 1996, as recuperações passaram a ser superiores a 85% para os quatro minerais. Concorreu também para aumentar a vida útil das jazidas a utilização na lavra de escavadeiras em lugar das pás carregadeiras, possibilitando o acesso ao minério existente abaixo do lençol freático.
- (ii) Redução dos custos em virtude dos seguintes fatores:
- elevação das recuperações;
 - fabricação dos produtos em Buena, eliminando o transporte de concentrados para São Paulo (foi eliminada a UBT);

redução da mão-de-obra, em função da racionalização das atividades de processo;

produção de apenas um tipo de zirconita, atendendo as indústrias de cerâmicas, refratários e fundição.

- (iii) Implantação de UBP para processar minério de Buena Sul, nas instalações da INB.Buena, com hidrociclones, *releaner* e espirais modernas. As conseqüências foram a redução de custos de transporte de minério, retorno do estéril e transporte do cmp, face à proximidade entre jazida e UBP, bem como a redução de subprodutos e rejeitos, como também reciclados na UBS. Anteriormente o cmp continha cerca de 10% de sílica e 10 a 20% de minerais pesados não úteis (espinélio, silimanita, granada etc.). Como conseqüência, o cmp passou a ser produzido com cerca de 2% de sílica e 3% de minerais pesados não úteis. É visível a melhoria do desempenho da UBS recebendo cmp de tal qualidade.

2ª Etapa: Tratamento Químico da Monazita – TQM

No período que se iniciou, no final da década de 1940, e terminou, em julho/92, a produção dos compostos de terras raras, os seus co-produtos e subprodutos eram obtidos através do processo de abertura alcalina da monazita. Cabe ressaltar que as unidades USIN (Usina de Interlagos) e STR (Separação de Terras Raras) iniciaram as respectivas operações no final de 1989, em São Paulo (ver Apêndice). Anteriormente, os produtos do STR eram obtidos em pequena escala, como resultado da operação de unidade piloto.

Como já mencionado, ao longo desse tempo o Brasil perdeu o “bonde da história”, no que se refere a terras raras. Para que se tenha idéia do que ocorreu, seguem abaixo as características do empreendimento em três períodos distintos:

Período ORQUÍMA

- (i) Implantação e operação do TQM dentro dos melhores padrões tecnológicos, em nível mundial, tanto em operações unitárias quanto em processos unitários da indústria química;
- (ii) Fabricação de produtos de alta qualidade e com reprodutibilidade;
- (iii) Grande ênfase na área de pesquisa e desenvolvimento, apresentando resultados práticos importantes, com a colocação no mercado de novos produtos;

- (iv) Pesquisa e desenvolvimento para urânio e tório;
- (v) Projeção nacional e internacional;
- (vi) A equipe técnica gozava de grande prestígio, tanto no meio industrial quanto no científico;
- (vii) Formação de vários profissionais que lá estagiaram, inclusive da Rhône-Poulenc (Rhodia – França), atualmente uma das mais importante produtora de terras raras do mundo. Estas profissionais se tornaram técnicos de elevada formação em operação, desenvolvimento de processos e controle analítico. A maioria prestou, ou vem prestando, relevantes serviços em outras empresas e centros de pesquisa.

Período pós-ORQUIMA e pré-INB

- (i) Poucas evoluções tecnológicas, raros investimentos. Quando ocorriam eram de forma tardia;
- (ii) Estagnação das atividades de pesquisa e desenvolvimento. Isto ocorreu na mesma época e ao contrário dos países que atualmente são detentores de tecnologia. Na mesma época foram suspensas as atividades de prospecção e pesquisa mineral;
- (iii) Falta de formação, atualização e treinamento das equipes técnicas;
- (iv) Deficiência em engenharia;
- (v) Unidades cada vez mais obsoletas, com o passar do tempo.

Período INB

- (i) Decisão de reativar o TQM com base em estudo de viabilidade, da mesma forma como ocorreu em Buena;
- (ii) Desenvolvimento de tecnologia alternativa (abertura da monazita por cura ácida);
- (iii) Escolha apropriada do novo sítio, aproveitando as instalações e a infra-estrutura da INB.Caldas;
- (iv) Da conjugação da escolha do sítio e a nova tecnologia, resultou na redução do investimento de R\$ 16 para cerca de R\$ 2 milhões;

- (v) Definição dos produtos a serem fabricados, em uma primeira etapa, em função do mercado nacional, quais sejam, hidróxido de cério 90 e cloreto de lantânio (cloreto de terras raras pobre em cério);
- (vi) Definição da promoção de Programa de Qualidade, visando a garantia das especificações dos produtos, bem como sua reprodutibilidade;
- (vii) A implantação da unidade ocorreu de acordo com o cronograma físico e financeiro previsto;
- (viii) De acordo com o estudo de viabilidade, a previsão de resultado econômico-financeiro apontou uma taxa interna de retorno atrativa;
- (ix) A unidade ficou pronta para a pré-operação em janeiro/99. Lamentavelmente isto só ocorreu em julho/2004, ou seja, com atraso de quase cinco anos e meio, por falta de autorização dos órgãos ambientais.

3ª Etapa: Pesquisa e Desenvolvimento

Quando são analisados os passos da evolução tecnológica das terras raras, percebe-se que havia o domínio das tecnologias das duas primeiras etapas, quais sejam, a obtenção do mineral monazita na unidade de Tratamento Físico de Minérios – TFM e produção dos concentrados químicos na unidade do Tratamento Químico da Monazita – TQM. O passo seguinte seria a busca da tecnologia para a obtenção dos óxidos individuais de terras raras em elevados graus de pureza.

Seleção da Tecnologia

A primeira verticalização de produção de terras raras no Brasil ocorreu em 1989 com a participação de empresas japonesas que forneceram *know how* para a implantação da USIN, onde se processava o cloreto de terras raras normal, obtido no TQM, produzindo os cloretos de terras raras leves e os médios + pesados.

Visando dar um salto tecnológico, no final de 1990 foram consultados diversos órgãos de pesquisa que trabalhavam com processos para a obtenção dos óxidos individuais. Foi escolhido o IEN – Instituto de Engenharia Nuclear e iniciou-se o desenvolvimento do processo. O programa privilegiou as terras raras médias+pesada, que na época eram vendidas na forma de concentrado para o Japão.

Objetivo da Implantação da UDES

A UDES – Unidade de Desenvolvimento de Extração por Solventes foi implantada em 1992/1993 e teve como objetivo a consolidação da tecnologia de separação dos elementos individuais de terras raras em elevados graus de pureza, a partir de concentrados de terras raras, visando a obtenção de produtos com elevado conteúdo tecnológico e valor agregado, em escala semi-industrial. A implantação teve como base o *scale up* da unidade piloto do IEN.

A empresa, que já era pioneira na produção de compostos de terras raras na América Latina, já há quase cinco décadas, se propôs, após o domínio desta tecnologia, a participar do seleto grupo de países produtores destes compostos estratégicos, com aplicações em tecnologias de ponta, e por este motivo são denominados, juntamente com outros produtos, como “materiais da terceira onda”.

Apesar da paralisação das atividades industriais de Tratamento Físico de Minérios e Tratamento Químico da Monazita, em julho/92, as atividades de pesquisa e desenvolvimento prosseguiram. A UDES foi implantada na INB.Buena e operou de novembro/93 a outubro/96, demonstrando e consolidando a tecnologia desenvolvida no IEN, utilizando matérias primas estocadas quando as unidades industriais ainda operavam. Em maio/97 foi retomado o desenvolvimento do processo, em escala piloto, no IEN, privilegiando as terras raras leves, que representam 90 a 91% das terras raras totais. O trabalho foi concluído.

Com o tão esperado início da pré-operação do TQM, acredita-se que em breve se torne oportuna a elaboração de estudo de viabilidade, para se avaliar a conveniência da implantação de uma unidade industrial para produção dos óxidos individuais.

O desenvolvimento tecnológico, a implantação e em seguida a operação da UDES (Figura 3), causaram significativa repercussão internacional, podendo-se mencionar:

- (i) divulgação nos periódicos Industrial Minerals (Inglaterra), Elements – Rare Earths, Specialty Metals and Applied Technology (Estados Unidos) e ROSKILL – The Economics of Rare Earths & Yttrium (Inglaterra);

- (ii) interesse de grupos estrangeiros em associação, sendo algumas “traddings” e vários fabricantes;
- (iii) diversas visitas de missões japonesas, sendo uma delas composta por membros do órgão governamental (Mineral Mining Agency of Japan) e de empresas privadas;
- (iv) duas visitas de missões da China, compostas por técnicos da Beijing General Research Institute for non ferrous Metals – Institute for Rare Earth Metallurgy.

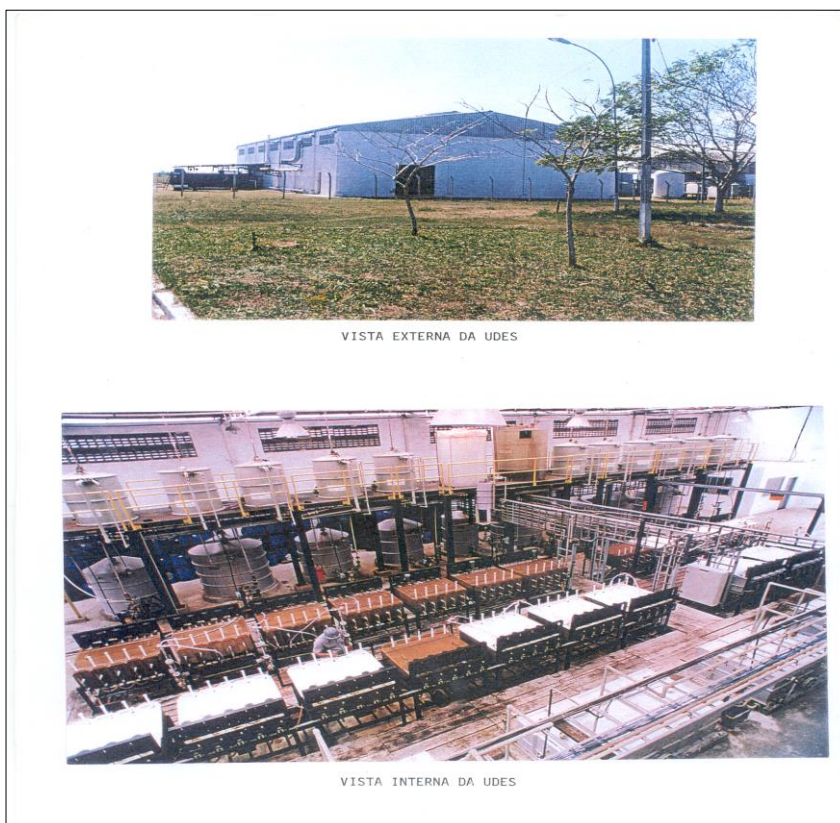


Figura 3 – Vistas externa e interna da UDES – Unidade de Demonstração de Extração de Solventes, em Buena (RJ).

Em 1998 foi assinado convênio entre a FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos e a INB, IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas e IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, com o objetivo de desenvolver a tecnologia para fabricação dos pós metálicos de samário/cobalto e neodímio/ferro/boro,

que são as matérias primas para fabricação dos respectivos ímãs permanentes. Este seria o passo para a etapa seguinte da evolução tecnológica, ou seja, a tecnologia para obtenção dos metais e ligas metálicas de terras raras. Uma vez que, finalmente, o TQM entrou na fase de pré-operação, em breve a retomada das atividades referentes às etapas tecnológicas subseqüentes poderão ser reavaliadas.

4. USOS E FUNÇÕES

A monazita foi muito importante no final do século 19 e início do século 20 por ser matéria-prima para a obtenção do nitrato de tório, usado, na época, em diversos países, para iluminação pública, então a gás. Com o início da utilização de eletricidade em iluminação pública, a monazita perdeu importância. Com o advento da 2ª Guerra Mundial, a monazita voltou a ser importante, devido ao urânio, para fins bélicos. Ao longo de décadas, desde o início do século 20, as terras raras eram usadas na forma de *mischmetal*, obtido a partir da eletrólise de sais fundidos do cloreto de terras raras cristalizado, servindo como liga pirofórica (pedra de isqueiro) e na siderurgia como agente dessulfurante. Todavia, após a 2ª Guerra, a importância do mineral passou a recair sobre os elementos de terras raras, em forma cada vez mais pura e que passaram a ser denominados “materiais da terceira onda”, por serem aplicados em tecnologias de ponta ou altamente sofisticadas. A título de exemplo, apresentam-se algumas aplicações. Após, o consumo mundial de terras raras (óxidos de terras raras) por região é apresentado na Tabela 4 (Harben, 2002).

Catalisadores para craqueamento de petróleo, em refinarias:

- (i) composição e polimento de vidros especiais;
- (ii) catalisadores para indústria automotiva, para redução de poluição;
- (iii) ligas e aditivos metalúrgicos;
- (iv) ímãs permanentes para motores miniaturizados;
- (v) fósforos para tubos catódicos de TV em cores;
- (vi) absorvedores de hidrogênio (baterias de telefones celulares e de carros elétricos etc.);
- (vii) levitação magnética (trem bala);
- (viii) ressonância magnética nuclear;

- (ix) cristais geradores de raios “laser”;
- (x) supercondutores;
- (xi) ligas pirofóricas;
- (xii) moderador de neutrons (área nuclear);
- (xiii) fibra óptica;
- (xiv) avião invisível, etc.

Tabela 2 – Consumo de terras raras no mundo por região (t).

Aplicação	A.do Norte	Europa	Ásia	China	Outros	Total	%cresc. anual	2005 (projeção)
Catalisadores	12.500	5.000	3.000	3.000	500	24.000	3-5	28.500
Vidro	4.000	3.500	9.500	2.500	500	20.000	3-5	24.000
Metalurgia	1.500	200	3.300	5.200	300	10.500	8-10	16.000
Magnetos	1.500	130	4.000	3.000	200	8.830	12-15	18.000
Cerâmica	600	300	800	300	-	2.000	12-15	3.500
Fósforos	500	500	2.400	1.000	100	4.500	7-8	6.500
Outros	500	200	700	1.500	100	3.000	2-4	3.500
Total	21.100	9.830	23.700	16.500	1.700	72.830	5	100.000

Até julho/92, quando teve suas atividades industriais paralisadas, a NUCLEMON era a única fabricante de compostos de terras raras do país. Os produtos eram os seguintes:

- (i) cloreto de terras raras normal cristalizado;
- (ii) cloreto de terras raras leves cristalizado;
- (iii) cloreto de terras raras médias + pesadas cristalizado;
- (iv) fosfato trissódico;
- (v) hidróxido de cério 90;
- (vi) óxido de cério 90;
- (vii) hidróxido de cério 98;
- (viii) óxido de cério 98;

- (ix) solução de cloreto de lantânio 40 (cloreto de lantânio pobre em cério).

Havia também a fabricação de outros produtos, em menor escala e de forma não rotineira, podendo-se mencionar, dentre outros:

- (i) nitrato ceroso;
- (ii) fluoreto de terras raras;
- (iii) carbonato de terras raras;
- (iv) óxido de terras raras;
- (v) fluoreto de cério.

Em decorrência da paralisação das atividades da NUCLEMON, todo consumo de terras raras no Brasil passou a ser importado.

O mercado nacional caracteriza-se pelo consumo de compostos de terras raras em purezas não muito elevadas e aplicação em tecnologias de baixo ou relativo conteúdo tecnológico. Seguem abaixo as aplicações mais significativas:

- (i) solução de cloreto de lantânio para fabricação de catalisador para craqueamento de petróleo;
- (ii) hidróxido e óxido de cério, para fabricação de vidros especiais e para polimento de vídeos e lentes;
- (iii) composto de cério, com pureza superior a 98% para fabricação de catalisador automotivo;
- (iv) óxido de praseodímio, para aplicação como pigmento, notadamente em tubulações plásticas, em substituição a sais de metais pesados (tóxicos);
- (v) óxido de neodímio, em pequeno consumo para fabricação de capacitores eletrônicos.

A produção de *mischmetal* a partir dos cloretos de terras raras, normal ou leve, foi paralisada e o retorno é incerto.

O Brasil importa compostos de terras raras no valor aproximado de US\$ 7 milhões e representa apenas cerca de 1% do mercado mundial. No que se refere ao mercado internacional, os principais países produtores e detentores de tecnologia são EUA, China, Índia, França, Japão e Áustria. Os três primeiros

possuem reservas minerais, além da tecnologia. Os três últimos são dependentes de matéria-prima, que suprem mediante aquisição de minerais e/ou concentrados, ou mediante associação com empresas que possuem reservas minerais em vários países.

Desde o final da década de 1980, a China desequilibrou o mercado internacional, oferecendo produtos a preços bem inferiores aos de seus concorrentes. Os elementos de terras raras menos afetados pela queda dos preços foram:

- (i) neodímio, em função do aumento da demanda da liga neodímio/ferro/boro, em substituição à liga samário/cobalto;
- (ii) cério, em função da demanda de catalisadores automotivos;
- (iii) lantânio, em função do aumento da demanda da liga de hidreto de lantânio e níquel, para aplicação em baterias especiais (telefones celulares etc.).

5. ESPECIFICAÇÕES

Na atual concepção do TQM, a unidade está preparada para produzir apenas dois produtos, o hidróxido de cério e o cloreto de lantânio (cloreto de terras raras pobre em cério). As especificações de cada produto estão apresentadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente:

Tabela 3 – Especificações do hidróxido de cério 90%.

Fórmula Teórica	CeO₂.nH₂O
Terras raras (Tr ₂ O ₃)	85,0% mínimo
Cério (CeO ₂ /Tr ₂ O ₃)	90,0% mínimo
Sódio (Na ₂ O)	0,5% máximo
Sulfato (SO ₃)	0,5% máximo
Cloreto (Cl)	0,05% máximo
Aspecto: pó amorfo de cor bege.	
Propriedades: -Insolúvel em água; -Solúvel em ácidos minerais, mesmo quando diluídos, em presença de agentes redutores, formando os sais de cério III correspondentes; -Solúvel em ácido nítrico ou em ácido sulfúrico, concentrados, formando os sais de cério IV correspondentes; -Na ignição, forma o óxido de cério 90%.	
Acondicionamento: em sacos de polipropileno com capacidade de 40 kg ou em <i>big-bag</i> .	

Tabela 4 – Especificações da solução de do cloreto de lantânio 40*.

Fórmula teórica	TrCl₃
Terras Raras (Tr ₂ O ₃)	24,0 a 25,0% (360 a 380 g/L)
PH	2,0 a 3,0
Densidade (g/cm ³)	1,50 a 1,52
La ₂ O ₃ /Tr ₂ O ₃	47 a 49%
CeO ₂ /Tr ₂ O ₃	3 a 4%
Nd ₂ O ₃ /Tr ₂ O ₃	36 a 38%
Pr ₆ O ₁₁ /Tr ₂ O ₃	10 a 11%
Aspecto: solução de cor castanho rosado.	
Propriedades: -A solução age sobre os metais; sua ação corrosiva sobre o aço, mesmo o inoxidável, é bastante acentuada. -Quando aquecido, forma cloretos básicos pouco solúveis, com a liberação de ácido clorídrico.	
Acondicionamento: Solução a granel, para transporte em carros tanque revestido com borracha ou fibra de vidro.	

* Na fase de retomada do TQM, todas as terras raras médias + pesadas ainda encontram-se no cloreto de lantânio.

Dependendo da demanda do mercado, nacional e externo, a INB possui a tecnologia necessária para produzir outros concentrados de terras raras bem como óxidos individuais em elevados graus de pureza. A diversificação pode ser muito grande. É importante saber que não basta alcançar a composição química desejada. Para cada aplicação, há que se estar atento também para as variáveis físicas, tais como: tipo de cristalização, granulometria, tamanho de partícula etc.

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

De modo geral não há minerais ou materiais substitutos para os principais usos das terras raras.

De outro modo, analisaremos as alternativas de minérios para a produção de terras raras no Brasil. Uma vez que o TQM iniciou a pré-operação em meados de 2004, o seu abastecimento com monazita está garantido por, pelo menos 6 a 7 anos, considerando a capacidade máxima atual da unidade, que é de 180 t/mês de monazita. Buena dispõe de um limitado estoque de monazita pronto para ser enviado a INB.Caldas, porém há uma quantidade apreciável estocada na forma de fração ílmeno-monazítica, a ser processada. Soma-se o mineral que ainda será produzido em operação normal da unidade.

A costa do Brasil já foi bastante pesquisada e não há expectativa de se ter acesso a reservas semelhantes às aquelas exploradas pela INB e suas antecessoras durante décadas. Das diversas ocorrências localizadas ao longo da costa, a maioria não permite mais a lavra, seja por questões de preservação ambiental ou por que o solo já está habitado, tornando o acesso ao subsolo praticamente impossível.

Existe uma gama de minerais contendo terras raras, que não de aluviões marinhos, que podem ser estudados com o objetivo de se encontrar fontes alternativas para a monazita. Atualmente, o mais promissor é o minério do Córrego do Garimpo, localizado em Catalão-GO, cujos direitos minerários pertencem à ULTRAFÉRTIL.

Foram elaborados estudos, de 1997 a 2001, visando a exploração conjunta das reservas de terras raras existentes em Catalão, conforme convênio celebrado com a INB. O projeto prevê a produção de concentrados e óxidos individuais de terras raras. Foi bloqueada uma reserva medida de apenas uma parte das reservas existentes. Pesquisou-se a porção de rocha alterada do córrego do garimpo e tem-se disponível mais de 1.100.000 toneladas de terras raras

contidas no minério, considerando o teor médio de 7,63% a um *cut off* de 5%. Ainda restam ser pesquisadas as terras raras existentes no silixito, as existentes na rocha são localizada abaixo da rocha alterada do Córrego do Garimpo bem como o depósito localizado em Lagoa Seca.

Foram trabalhados quatro anos, envolvendo o bloqueio da reserva conforme já descrito, elaborados estudos de beneficiamento físico preliminares pelo CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) e pelo CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear), e finalmente pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT/USP e o processo químico foi preliminarmente pilotado pelo CDTN e finalmente pela equipe técnica da INB.

Entende-se que o projeto seja revisto e re-analisado, se ainda interessar às partes prosseguir no empreendimento. Cabe ressaltar que esse projeto também sofreu solução de continuidade pela demora na concessão de licença de operação para a INB.Caldas, uma vez que a previsão era a de se instalar a unidade química ao lado do TQM, esperando com isto, dentre outros benefícios, a repetição do que ocorreu com o investimento do TQM, que ficou reduzido a pouco mais de 10% do anteriormente previsto, com base no aproveitamento das instalações e infraestrutura já existentes na INB.Caldas. No minério de Catalão, o mineral que contém as terras raras também é um fosfato, porém difere da monazita por ser solúvel em ácidos, nas condições normais de temperatura e pressão, e os teores de urânio e tório são baixíssimos.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, na pessoa do Dr. Fernando Freitas Lins, pelo honroso convite para participar na elaboração deste livro. Aos ex-colegas da equipe técnica da INB. Ao cientista do IEN, Dr. José Waldemar Silva Dias da Cunha, pela competência e amizade. A Belita, minha mulher e a Karen e Claudia, minhas filhas, pelo apoio e incentivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. (1994). Química e tecnologia das terras raras. Rio de Janeiro, CETEM.
- BARROS, L. A. F. e ROSENTAL, S. (1999). Estudo de processos – Projeto terras raras do córrego do garimpo, Catalão, Ultrafertil.
- BARROS, L. A. F. (2000). Comentários técnicos dos estudos do projeto terras raras (Catalão), Tapira, Ultrafertil.
- HARBEN, P. W. (2002). The Industrial Minerals HandyBook, 4th Edition. Rare earth minerals and compounds, p. 282-294.
- HEDRICK, J. B. (2004). Rare earths. Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, p. 132-133.
- KAHN, H. e TASSINARI, M. M. M. L. (1998). Caracterização de amostras de minério de terras raras (Catalão). São Paulo, LCT/USP.
- LAPIDO- LOUREIRO, F. E. V. (1994). Terras Raras no Brasil – Depósitos, recursos identificados, reservas. Rio de Janeiro, CETEM.
- PASCHOA, A. S. (1994). The monazite cycle in Brazil: past, present and future. In: Actinides Processing: Methods and Materials, B.Mishra e W.^a Averril, editores. The Mineral Metals&Materials Society, p. 323-328.
- RIBEIRO, C. C. (1998). Projeto córrego do garimpo – relatório final – pesquisa geológica do depósito de terras raras do córrego do garimpo no domo alcalino carbonatítico de catalão I. Catalão, Ultrafertil.
- ROSENTAL, S. (1999). Tratamento físico de minérios – Evolução da performance da usina de praia – UPRA: Buena – norte do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, INB, maio.
- ROSENTAL, S. (1999). Tratamento químico da monazita – Retomada das atividades industriais. Rio de Janeiro, INB, junho.
- ROSENTAL, S. (1999). UDES – Unidade de demonstração de extração por solventes – Desenvolvimento tecnológico das terras raras, Rio de Janeiro, INB, junho.

ROSKILL (1998). The economics of rare earths & yttrium – tenth edition.

SCASSIOTTI Filho, W. e MORTÁGUA, V. J. G. (2000). Testes de lixiviação em amostras de furos de sondagem – rocha alterada de Catalão, Caldas, INB.

SILVA, M. B. F. (2004). Terras Raras. Sumário Mineral DNPM, p. 119-120.

TASSINARI, M. M. M. L. (2001). Caracterização tecnológica do depósito de terras raras de Catalão I, GO. Áreas: córrego do garimpo e lagoa seca, São Paulo, LCT/USP.

APÊNDICE

Cronologia dos eventos relacionados à história da produção de terras raras no Brasil

Final de 1940: Produção de compostos de terras raras na USAM – Usina Santo Amaro, pertencente à ORQUIMA – Indústrias Químicas Reunidas S/A, localizada na cidade de São Paulo, a partir da monazita, produzida na UPRA – Usina de Praia, pertencente à SULBA – Sociedade Comercial de Minérios LTDA localizada em Buena, no norte do Estado do Rio de Janeiro, ambas empresas privadas.

1960: Devido a presença de urânio e tório na monazita, ocorreu a estatização da SULBA, sendo suas atividades assumidas pela CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. No mesmo ato, a CNEN assume parte da ORQUIMA (TQM – Tratamento Químico da Monazita).

1966: A CNEN constituiu a APM – Administração da Produção da Monazita, assumindo o restante da ORQUIMA, ou seja, as unidades de TFM – Tratamento Físico de Minérios e a unidade TQA – Tratamento Químico da Ambligonita (produção de sais de lítio).

1972: É criada a CBTN – Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear, que assume as atividades relativas a minerais pesados, terras raras, sais de lítio e seus respectivos co-produtos e subprodutos.

1974: É criada a NUCLEBRÁS – Empresas Nucleares Brasileiras S/A, que sucede a CBTN.

1976: A NUCLEBRÁS cria a NUCLEMON – Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda.

1988: É criada a INB – Indústrias Nucleares do Brasil S/A, que sucede a NUCLEBRÁS. A NUCLEMON muda sua razão social para NUCLEMON – Mínero - Química Ltda.

Setembro/1989: É inaugurada a USIN – Usina de Interlagos, localizada na cidade de São Paulo, destinada a separar as terras raras em duas fases, as

leves e as médias + pesadas, pelo processo de extração por solventes, com “know how” japonês.

Simultaneamente com a inauguração da USIN, foi também inaugurada, na USAM, a unidade STR – Separação de Terras Raras, para processamento do cloreto de terras raras e obtenção de hidróxidos e óxidos de cério, bem como solução de cloreto de lantânio (cloreto de terras raras pobre em cério), em escala industrial.

Final de 1990: Iniciado o desenvolvimento do processo para obtenção dos óxidos individuais de terras raras em elevados graus de pureza, a partir de concentrados de terras raras, em conjunto com o IEN – Instituto de Engenharia Nuclear, privilegiando as terras raras médias e pesadas.

Julho/1992: A NUCLEMON paralisa suas atividades industriais em São Paulo e, como conseqüência, também em Buena. O crescimento da cidade de São Paulo envolveu a USAM por uma vizinhança ativa de centros residenciais, comerciais e bancários, o que a isolou em local de alto valor imobiliário (Brooklin Paulista), tornando incompatível a presença de uma unidade industrial naquele local, notadamente pela existência de subprodutos radioativos. Todavia, mantém o desenvolvimento do processo para obtenção dos óxidos individuais de terras raras e inicia a implantação da UDES – Unidade de Demonstração de Extração por Solventes, em Buena.

Novembro/1993: Iniciada a operação da UDES, utilizando matérias primas estocadas durante a fase em que a USAM e USIN operavam. Operou até outubro/96, quando ocorreu a paralisação, uma vez que a tecnologia estava consolidada.

Maiço/1997: Foi retomado o desenvolvimento do processo de obtenção de óxidos individuais em elevados graus de pureza, agora em escala piloto, no IEN, privilegiando as terras raras leves. O estudo foi concluído e aguarda-se que o TQM entre em plena produção, para que seja elaborado estudo de viabilidade, para uma tomada de decisão quanto a conveniência de se implantar uma unidade industrial.

Março/1994: A NUCLEMON foi extinta e suas atividades assumidas pela “holding”, INB.

1994: Elaborado um estudo de viabilidade objetivando decidir o destino da UPRA. Foram apresentados: um relatório preliminar, em 26.05.94; a revisão 01 em 01.08.94 e finalmente a Revisão 2 em 21.12.94. Com base na Revisão 02, que já contava com o aporte de novos equipamentos introduzindo melhorias nas unidades, foi decidida a reativação da UPRA, que posteriormente passou a se chamar INB.Buena. A implantação ocorreu em 1995/1996 e a pré-operação foi iniciada em fevereiro/96, sem lavra, utilizando o subproduto ílmeno-monazítico existente na unidade e acumulado durante décadas.

Novembro/1996: Na INB.Buena foi iniciada a operação com lavra utilizando as reservas remanescentes de Buena Norte. No período 1997/1998, concomitantemente com a operação, foram introduzidas otimizações nas unidades industriais e processos, mediante estudos e desenvolvimentos tecnológicos. Em março/99 iniciou-se a operação com minério das reservas de Buena Sul, que representava cerca de 90% das reservas medidas de Buena.

Maió/1994: Elaborado o Relatório Preliminar de Estudo de Viabilidade contemplando a relocação com modernização das unidades da USAM e USIN, tendo como conclusão à expectativa de inviabilidade econômica.

Segundo semestre/1994: Elaborado o Programa de Trabalho, em conjunto com a COLAB/CNEN (Laboratório do km 13 de Poços de Caldas) com o objetivo de desenvolver processo para rota alternativa de abertura química da monazita, visando a implantação da unidade industrial na INB.Caldas (antigo CIPC – Complexo Mínero - Industrial do Planalto de Poços de Caldas), com aproveitamento das instalações e infraestrutura existentes.

Novembro/1997: Elaborada a Revisão 01 do Estudo de Viabilidade do TQM, como conseqüência do desenvolvimento da rota alternativa e escolha da INB.Caldas como novo sítio. Desta vez o estudo apontou para viabilidade econômica.

1998/1999: Ocorreu a implantação do TQM, estando pronto para início da pré-operação em janeiro/99. Todavia, a licença dos órgãos ambientais só saiu em abril/2004 e a pré-operação foi iniciada em julho/2004, ou seja, com quase cinco anos e meio de atraso.